

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Keemia Instituut

Hüdrotermilise karboniseerimise meetodil valmistatud
süsinikmaterjalid superkondensaatoris energia salvestamiseks

Bakalaureusetöö materjaliteadusest (12 EAP)

Tauno Tooming

Juhendajad: Ph. D Thomas Thomberg

Ph. D Alar Jänes

Tartu 2018

Hüdrotermilise karboniseerimise meetodil valmistatud süsinikmaterjalid superkondensaatoris energia salvestamiseks

Töö eesmärgiks oli D-glükoosist hüdrotermilise karboniseerimise meetodil sünteesida kontrollitava osakeste kuju, struktuuri ja poorsuse ning elektrokeemiliste omadustega süsinikmaterjale ja kasutada neid elektrilise kaksikkihi kondensaatorite (superkondensaatorite) elektrootmaterjalidena. D-glükoosi hüdrotermilise karboniseerimise ja sellele järgneva pürolüüsi ning CO₂-ga töötlemise etappide tulemusena saadi süsinikmaterjalid, millest osad sobivad suurepäraselt oma eripinna, poorisuurusjaotuse, pooride koguruumala, osakeste kuju ning elektrokeemiliste omaduste poolest kõrge energia- ja võimsustihedusega superkondensaatorite elektrootmaterjalideks 1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraadis.

Märksõnad: glükoosist valmistatud aktiveeritud süsinik, hüdrotermiline karboniseerimine, süsinikdioksiidiga aktiveerimine, superkondensaator, ioonne vedelik.

CERCS klassifikatsioon: P401 elektrokeemia, T140 energeetika, T150 materjalitehnoloogia.

Carbon materials synthesized by the hydrothermal carbonization method for energy storage in supercapacitors

The main aim of this work was to use hydrothermal carbonization of D-glucose to synthesize carbon materials with controlled shape, structure, porosity and electrochemical properties to be used as electrode materials for electrical double layer capacitors (supercapacitors). The hydrothermal carbonization of D-glucose and the subsequent pyrolysis and activation with carbon dioxide lead to synthesis of carbon materials with suitable properties, i.e. high specific surface areas, pore size distributions, total pore volumes appropriate for electrode materials for high energy and power density supercapacitors in ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate.

Keywords: glucose derived activated carbon, hydrothermal carbonization, carbon dioxide activation, supercapacitor, ionic liquid.

CERCS classification: P401 Electrochemistry, T140 Energy research, T150 Material technology.

SISUKORD

Kasutatud lühendid ja mõisted	5
Sissejuhatus	6
2. Kirjanduse ülevaade	8
2.1 Superkondensaatorid	8
2.2 Elektrilise kaksikkihi teooriad.....	12
2.3 Hüdrotermiline karboniseerimine	14
2.4 Süsinikmaterjalide aktiveerimine	17
2.5 Struktuuranalüüsimetodid.....	18
2.5.1 Raman spektroskoopia	18
2.5.2 Röntgendifraktsioonanalüüs.....	19
2.5.3 Skaneeriv elektronmikroskoopia.....	20
2.6 Adsorptsiooniteooriad	20
2.6.1 Pooride klassifikatsioon	20
2.6.2 Adsorptsiooni/desorptsiooni isothermid	21
2.6.3 Brunauer-Emmett-Telleri teooria ja eripinna leidmine	24
2.6.4 Summaarse poori ruumala ning keskmise pooriraadiuse leidmine	24
2.6.5 Statistilise tiheduse ehk t -graafiku meetod mikropooride ruumala arvutamiseks...	25
2.6.6 Kahedimensionaalse mittelokaalse tihedusfunktsionaali (2D-NLDFT) teooria ja pooride suurusjaotus.....	25
2.7 Elektrokeemilised uurimismetodid.....	26
2.7.1 Tsükliline voltamperomeetria	26
2.7.2 Konstantse voolu meetod	27
2.7.3 Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia.....	28
2.7.4 Konstantse võimsuse meetod	29
3. Eksperimentaalne osa.....	31

3.1 Süsinikmaterjalide süntees ja järelaktiveerimine	31
3.2 Süsinikmaterjalide füüsiliste ja elektrokeemiliste omaduste uurimismeetodid.....	31
4.Katsete tulemused ja analüüs	34
4.1 Füüsikaline karakteriseerimine	34
4.2 Elektrokeemiliste mõõtmiste analüüs.....	38
4.2.1 Tsüklilise voltamperomeetria andmete analüüs	38
4.2.2 Konstantse voolu meetodi tulemuste analüüs	42
4.2.3 Elektrokeemilise impedantsspektroskoopia andmete analüüs	43
4.4.4 Konstantse võimsuse meetodi andmete analüüs	48
Kokkuvõte	51
Summary	53
7. Tänuavaldused.....	55
8. Kasutatud kirjandus.....	56

Kasutatud lühendid ja mõisted

Autoklaav – autoklaav on laboris või tööstuses mitmesuguste protsesside eritingimustel (üldjuhul kõrge temperatuur ja rõhk) läbiviimist võimaldav seade

BET – Brunauer-Emmett-Teller (teooria)

C – mahtuvus

C_m – erimahtuvus

CV – tsükliline voltamperomeetria (ingl. k. *cyclic voltammetry*)

$C_{m,CV}$ – CV mõõtmistest arvatud erimahtuvus

$C_{m,CC}$ – CC mõõtmistest arvatud erimahtuvus

$C_{m,s}$ – EIS mõõtmistest arvatud erimahtuvus

2D-NLDFT – 2-dimensionaalne mittelokaalse tihedusfunktsionaali teooria

EIS – elektrokeemiline impedantsspektroskoopia

EKK – elektriline kaksikkiht

EKKK – elektrilise kaksikkihi kondensaator

EMImBF₄ – 1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraat

GDAC – glükoosist sünteesitud aktiveeritud süsinik (ingl. k. *glycose derived activated carbon*)

HMF – 5-hüdroksümetüülfurfuraal

HTC – hüdrotermiline karboniseerimine

HTC süsinik – süsinik (süsinikmaterjal), mille valmistamisel on vähemalt ühes etapis kasutatud hüdrotermilise karboniseerimise meetodit

IHP – sisemine Helmholtzi tasand (ingl. k. *inner Helmholtz plane*)

OHP – välimine Helmholtzi tasand (ingl. k. *outer Helmholtz layer*)

IUPAC – Rahvusvaheline Puhta ja Rakenduskeemia Liit (ingl. k. *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

RTIL – toatemperatuurne ioonne vedelik (ingl. k. *room temperature ionic liquid*)

SEM – skaneeriv elektronmikroskoop(ia)

TiC-CDC-950 – titaankarbiidist 950 °C juures kloreerimise meetodil valmistatud süsinikmaterjal

XRD – röntgendifraktsioonanalüüs

Sissejuhatus

Fossiilkütuste tagavarade vähenemine, maailma rahvaarvu jätkuv suurenemine ja sellest tingitud ühiskonna järjest kasvav vajadus elektrienergia järele sunnib senisest enam tähelepanu pöörama taastuvatele energiaallikatele. Taastuvatest energiaallikatest peetakse globaalselt kõige perspektiivikamateks tuule- ja päikeseenergiat, kuid arvestades nende energiaallikate kasutamise seotud ajalisi ja geograafilisi piiranguid, on nende laialdasema kasutuselevõttu eelduseks efektiivsete energiasalvestussüsteemide olemasolu.

Energiasalvestusseadmeid ja nendest koostatud energiasalvestussüsteeme iseloomustatakse energiatiheduse (Wh kg^{-1} või Wh dm^{-3}), võimsustiheduse (W kg^{-1} või W dm^{-3}), omahinna ja töötsüklite arvuga. Ideaalne energiasalvestusseade peaks olema kompaktne, kerge, odav, võimalikult kõrge töötsüklite arvuga (täis- ja tühjakslaadimise tsüklite arv enne seadme kasutuskõlbmatuks muutumist) ning pakkuma seejuures samaaegselt suurt energia- ja võimsustihedust. Praegu on kõige levinumad energiasalvestusseadmed primaar- ja sekundaarpatareid, mis on kompaktsed, kerged ja kõrge energiatihedusega. Patareide peamiseks puuduseks on madala töötsüklite arvu kõrval ka madal võimsustihedus, mis piirab nende kasutamist rakendustes, kus on vaja näiteks lühikese aja jooksul salvestada ja kätte saada suuri vooluimpulsse (elektri- ja hübriidautod, tõstukid ja transpordivahendid tööstuses).

Suurt võimsustihedust vajavate rakenduste jaoks on sobilikud eelkõige superkondensaatorid. Superkondensaatorid on otstarbalt ja konstruktsioonilt sarnased patareidega, kuid nende energiasalvestus mehhanismid on erinevad, mistõttu iseloomustab neid küll tunduvalt suurem võimsustihedus, aga samaaegselt ka madalam energiatihedus võrreldes patareidega. Seetõttu, sõltuvalt rakendusest, kasutatakse superkondensaatoreid kas patareide asendajatena või koos patareidega hübriidsüsteemides, kus patareid kasutatakse näiteks superkondensaatorit perioodiliselt laadiva energiaallikana.

Superkondensaatori elektrokeemilised karakteristikud (elektroodide ideaalse polariseeritavuse ala laius ehk tööpinge, energia- ja võimsustihedus) sõltuvad kasutatavast elektroodimaterjalist, elektrolüüdist ja separaatorist. Arvestades võimalikke lähteainete laia valikut, võimalust kasutada taastuvaid looduslikke lähtematerjale, madalat hinda ja võimalust sünteesi tingimusi muutes varieerida sünteesitud produkti osakeste suurust, kuju ja pinnafunktsionaalsust, peetakse HTC (ingl. k. *hydrothermal carbonization*) meetodil valmistatud süsinikke (HTC süsinikke) atraktiivseteks superkondensaatorite elektroodide materjalideks. Vajadusel kasutatakse HTC süsinike energiasalvestuses oluliste omaduste (eripind, poorisuurusaotus, keskmine poori suurus) parandamiseks aktiveerimisprotsesse,

mille tulemusel saadavate süsinikmaterjalide omadused on võrreldavad kommertsiaalselt kasutatavate süsinikmaterjalide omadustega.

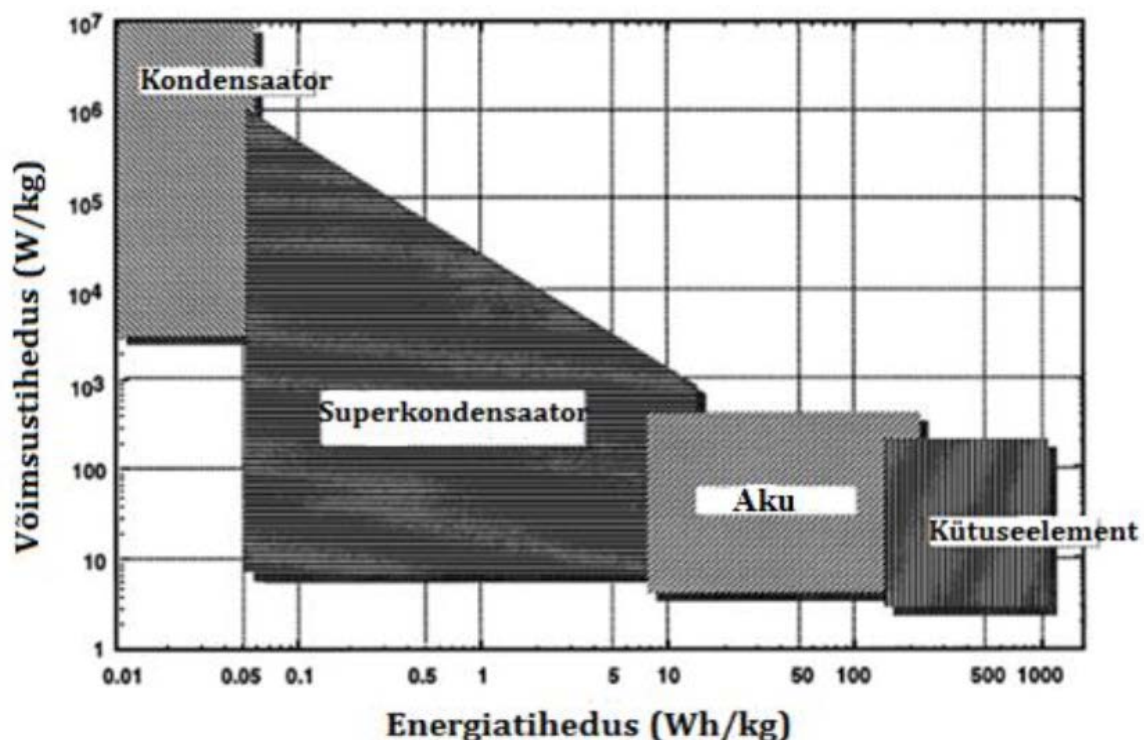
Uut tüüpi elektrolüütidena uuritakse superkondensaatorites toatemperatuuril vedelaid ioonseid vedelikke (RTIL, ingl. k. *room temperature ionic liquid*). RTIL-id on vedelad soolad, mida iseloomustavad kõrge termiline stabiilsus, madal aururõhk ja elektrokeemiline stabiilsus laias potentsiaalide vahemikus, mis võimaldavad tõsta superkondensaatorite energiatihedust ja kasutamise ohutust eelkõige kõrgematel temperatuuridel.

Käesoleva töö eesmärgiks oli optimeerida D-glükoosist HTC meetodil sünteesitud ja seejärel pürolüüsitud süsiniku järelaktiveerimise tingimusi ja uurida järelaktiveerimise mõju saadud süsinikmaterjalide füüsikalistele ja elektrokeemilistele omadustele. Peaesmärgiks oli hinnata antud viisil valmistatud süsinikmaterjalide sobivust superkondensaatorite elektroodide materjalidena. Valmistatud süsinikmaterjalide füüsikaliste omaduste karakteriseerimiseks kasutati madaltemperatuurset lämmastiku sorptsioonanalüüsi, röntgendifraktsioonanalüüsi, Raman spektroskoopia ja skaneeriva elektronmikroskoopia meetodeid ning elektrokeemiliste omaduste uurimiseks kasutati tsüklilise voltamperomeetria, impedantsspektroskoopia, konstantse voolu ja konstantse võimsuse meetodeid.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1 Superkondensaatorid

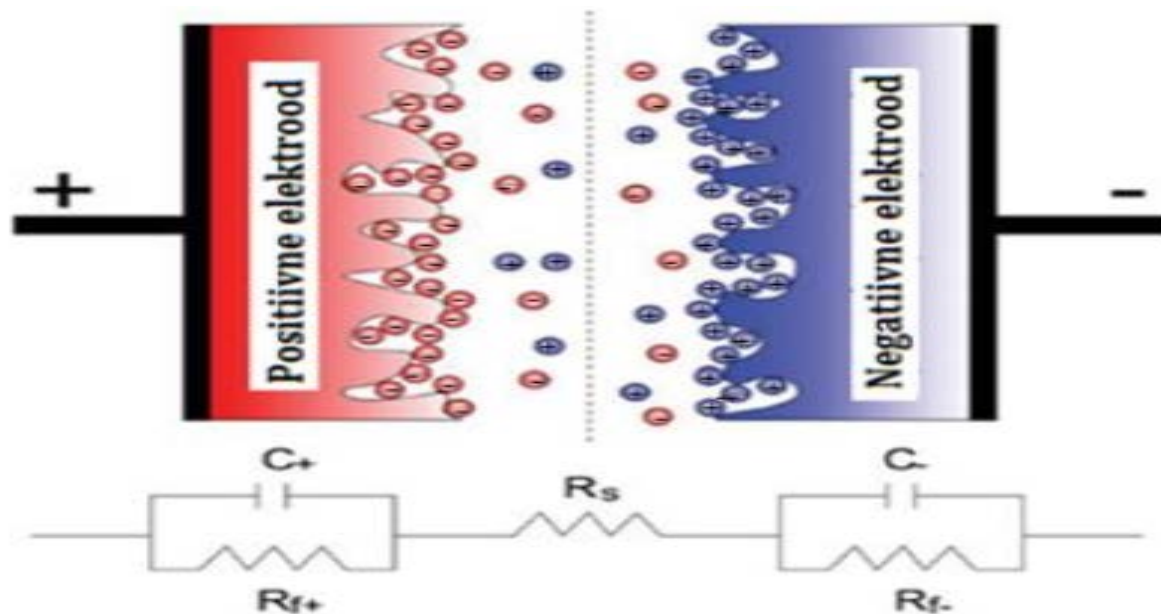
Superkondensaatorid (ehk elektrokeemilised kondensaatorid või EKKK-d) on energiasalvestusseadmed, mis koosnevad elektrolüüdist, kahest elektrolüüdiga immutatud elektroodist ja neid eraldavast elektrolüüdi ioone läbi laskvast separaatorist [1]. Nimetus „superkondensaator“ tuleb sellest, et seda tüüpi kondensaatorite mahtuvus ja energiatihedus ületavad mitme suurusjärgu võrra dielektrilistel materjalidel põhinevaid kondensaatoreid (vastavalt $\sim 0,05 \text{ Wh kg}^{-1}$ vs. 10 Wh kg^{-1} kommertsiaalsete seadmete puhul), jäädes samas oluliselt alla patareide energiatihedusele ($\sim 100 \text{ Wh kg}^{-1}$, liitium-ioon patareide korral kuni 180 Wh kg^{-1}). Nende võimsustihedus ($\sim 10 \text{ kW kg}^{-1}$) samas ületab oluliselt patareide oma ($\sim 0,1 \text{ kW kg}^{-1}$), jäädes siiski alla dielektrilistele kondensaatoritele (enam kui 100 kW kg^{-1}) [2]. Seetõttu võib superkondensaatoreid vaadelda vahelülina dielektriliste kondensaatorite ja patareide vahel (joonis 1).



Joonis 1. Kondensaatorite, superkondensaatorite, akude (patareide) ning kütuseelementide võimsus- ja energiatiheduste võrdlus [3].

Energiasalvestus mehhanismi alusel jaotatakse superkondensaatorid kaheks põhitüübiks: elektrilise kaksikkihi kondensaatorid (EKKK) ja pseudomahtuvuslikud (ehk

Faradi) kondensaatorid [1,3]. EKKK-des toimub energia salvestamine (kondensaatori laadimine) läbi laengukandjate (elektrolüüdi ionide) füüsikalise adsorptsiooni, mille tulemusena moodustub elektrod|elektrolüüt piirpinnale elektriline kaksikkiht (EKK). Kondensaatori laadimisel adsorbeeruvad katioonid negatiivselt laetud elektrodile (katoodile) ja anioonid positiivselt laetud elektrodile (anoodile) (joonis 2). Kondensaatori tühjakslaadimisel toimub ionide desorptsioon. Ioonide füüsikaline adsorptsioon ja EKK moodustumine on põhjustatud puhtalt elektrostaatiliste vastasmõjude poolt elektroodi ja elektrolüüdi koostises olevate ionide vahel ja on seega praktiliselt pöörduvad protsessid. Seetõttu võimaldavadki EKKK-d väga kiiret energia salvestamist ja vabastamist (sõltuvalt seadmest mõni sekund kuni mõni minut).



Joonis 2. EKKK skeem laetud olekus [4]

Pseudomahtuvuslikes ehk Faradi kondensaatorites toimub energiasalvestamine lisaks EKK laadimisele ka laenguülekande reaktsioonide toimumise tulemusena elektrodile adsorbeerunud ionide ja elektroodi vahel. Nimetus „pseudomahtuvuslik“ on tingitud sellest, et pseudomahtuvuslike kondensaatorite elektrokeemilised omadused ja elektrokeemiline käitumine (näiteks tsüklilise voltamperomeetria katseandmete tulemused) on näiliselt sarnased EKKK-de ja klassikaliste dielektrilistel materjalide põhinevate kondensaatorite elektrokeemiliste omaduste ja käitumisega, kuid tegelikult on domineeriv laengusalvestusmehhanism seotud kiirete laenguülekande reaktsioonide toimumisega [5]. Seda tüüpi kondensaatoreid iseloomustab mõnevõrra suurem energiatihedus, kuid madalam

võimsustihedus võrreldes EKKK-dega, mis on tingitud laenguülekanne reaktsioonide aeglusest võrreldes puhtalt EKK laadimiseks kuluva ajaga.

Vahelüli superkondensaatorite ja patareide vahel moodustavad hübriidkondensaatorid, kus on ühendatud omavahel kas EKKK või pseudomahtuvusliku kondensaatori elektrodid ja patarei tüüpi ehk elektrokeemiliselt aktiivsest materjalist valmistatud elektrodid [1,5]. Teoreetiliselt peaks selline konstruktsioon võimaldama superkondensaatori energiatiheduse tõstmist koos aktsepteeritava võimsustiheduse vähenemisega. Tegelikult on sellise seadme omadused ära määratud patarei tüüpi elektroodil toimuvate protsesside mehhanismi ja kiirusega. Seda tüüpi kondensaatoreid iseloomustab tunduvalt kõrgem energiatihedus võrreldes ülejäänud superkondensaatorite tüüpidega, aga ka tunduvalt madalam võimsustihedus ja väiksem täis- ja tühjakslaadimise tsüklite arv, mis on tingitud patarei tüüpi elektroodil toimuvate keemiliste protsesside aeglusest ja mittetäielikust pöörduvusest [6].

Kõige rohkem on uuritud elektrilise kaksikkihi kondensaatoreid (EKKK) [4,6,7]. EKKK-de uurimisel ja võrdlemisel on kõige olulisemad seadet iseloomustavad parameetrid kondensaatori mahtuvus C , elektrodide potentsiaalide vahe U ehk kondensaatori tööpinge ja kondensaatori sisetakistus R , mis omakorda määravad ära kondensaatori energiatiheduse E ja võimsustiheduse P . EKKK ühe elektroodi mahtuvus C avaldub kujul:

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d}, \quad (1)$$

kus ε on elektrolüüdi dielektriline konstant, ε_0 vaakumi dielektriline läbitavus, S on elektrod|elektrolüüt piirpinna pindala ja d on EKK paksus. Kahest elektroodist koosnev EKKK on vaadeldav kahe järjestikku ühendatud kondensaatorina (joonis 2), seega kondensaatori kogumahtuvus C avaldub elektrodide mahtuvuste pöördväärtuste summana:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}, \quad (2)$$

kus C on EKKK mahtuvus ning C_1 ja C_2 on vastavalt positiivselt ja negatiivselt polariseeritud elektrodide mahtuvused. EKKK energiatihedus E avaldub kui:

$$E = \frac{CU^2}{2m}, \quad (3)$$

kus C on kondensaatori mahtuvus ja U on EKKK elektrodide potentsiaalide vahe ja m on aktiivse materjali mass elektroodides. EKKK võimsustihedus P avaldub kui:

$$P = \frac{U^2}{4Rm} \quad (4)$$

kus R on EKKK sisetakistus. Energia- ja võimsustiheduste sõltuvused esitatakse graafikul, mida tuntakse Ragone graafikuna.

EKKK-de sisetakistus R sõltub peamiselt elektroodimaterjali enda ja elektroodimaterjali osakeste vahelisest takistusest, elektroodi ja laengukollektori vahelisest takistusest, elektrolüüdi juhtivusest, ionide massitranspordi (difusiooni) ja ionide migratsiooni takistusest elektroodis ja separaatoris. Kõrge sisetakistus R limiteerib kondensaatori võimsustihedust ja seega ka rakendusvõimalusi (valem 4) [1,4,7].

EKKK elektroodi mahtuvus C sõltub nii elektroodi materjali kui ka kasutatava elektrolüüdi lahuse omadustest ja elektrolüüdi ionide ruumilistest mõõtmetest [1,2,4,7–9]. Ideaalne elektroodimaterjal on etteantud töötingimustel elektrolüüdi suhtes keemiliselt ja elektrookeemiliselt inertne, võimalikult kõrge eripinnaga (EKKK-de elektroodide materjalide eripinnad jäävad vahemikku 500 kuni 2500 m² g⁻¹), aga samas ka suhteliselt kitsa poorisuurusjaotusega. Poorisuurusjaotuse maksimum ehk keskmine poori diameeter peaks olema võimalikult lähedane elektrolüüdi ionide suurusega (sõltuvalt elektrolüüdist 0,7 kuni 1,0 nanomeetrit), et suurem osa elektroodi pinnast oleks adsorbeeruvatele ionidele kättesaadav. Poorid, mille avaus on väiksem kui elektrolüüdi ionide mõõtmed, mis on väga looklevad või pudelikaela kujulised, takistavad elektrolüüdi ionide ligipääsu elektroodi pinnale [10]. Selle tulemusena võib langeda elektroodi mahtuvus ja kasvada ionide massitranspordi ja migratsiooni takistus elektroodis, mis omakorda viib kondensaatori sisetakistuse suurenemiseni.

Kommertsiaalsetes EKKK-des kasutatakse peamiselt poorseid süsinikmaterjale, milleks enamasti on aktiveeritud süsinikmaterjalid [7]. Nende eelisteks on kõrge eripind S_{BET} , kõrge pooride koguruumala V_{tot} , kõrge elektrijuhtivus ja madalad tootmiskulud [7,11]. Lisaks eripinnale S_{BET} [8–10,12–14] sõltuvad EKKK süsinikelektroodide elektrookeemilised omadused veel poorisuurusjaotusest [8–10], pooride looklevusest [12,13], süsinikmaterjali pinnakeemiast [15–19] ja materjali osakeste suurusest [20].

EKKK-de elektroodide potentsiaalide vahe U ja seega nii energia- kui ka võimsustiheduse väärtused (valemid 3 ja 4) sõltuvad peamiselt kasutatavast elektrolüüdist. Elektrolüüdi valikul on peamisteks valikukriteeriumiteks elektrolüüdi juhtivus, dielektriline läbitavus ja elektrookeemiline stabiilsus. Need karakteristikud määravad maksimaalse kasutatava elektroodide potentsiaalide vahe (elektrookeemilise polariseeritavuse ala), mis mõjutab nii superkondensaatori energia- kui ka võimsustihedusi (valemid 3 ja 4).

EKKK-des kasutatavad elektrolüüdid jagatakse koostise põhjal kolme suurde rühma: 1) anorgaaniliste hapete (nt H₂SO₄), aluste (nt KOH) ja soolade vesilahused, 2) orgaanilistes solventides lahustatud orgaaniliste soolade lahused ja 3) ioonsed vedelikud. Vesilahustel põhinevate elektrolüütide eeliseks on kõrgeim juhtivus (kuni ~ 1 S cm⁻¹) võrreldes orgaanilistel

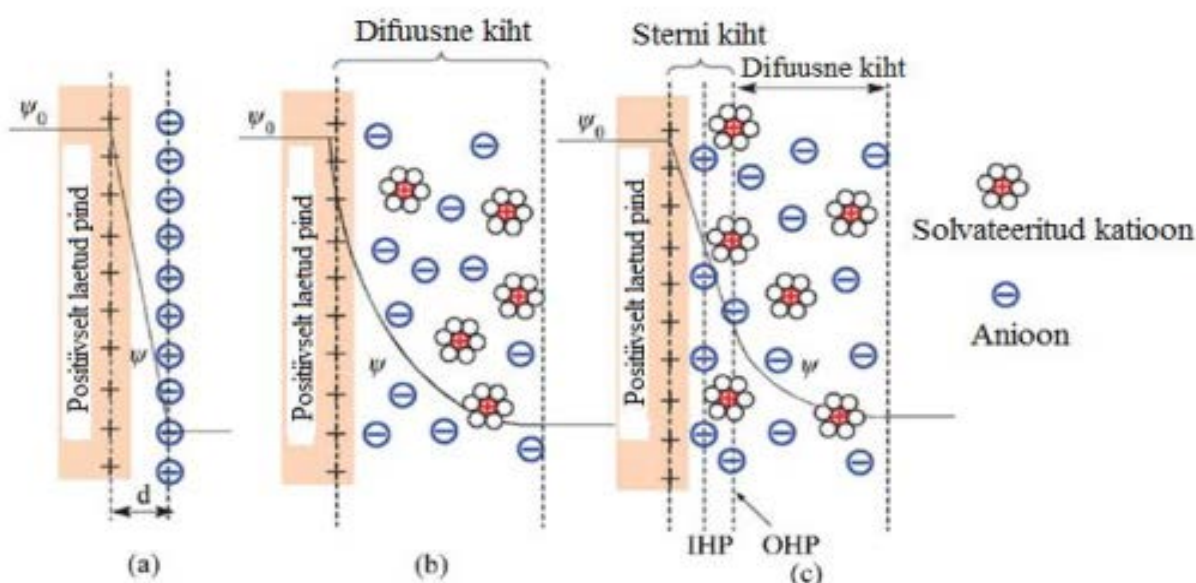
lahustite põhinevate elektrolüütide ja ionsete vedelikega, mis võimaldab saavutada kõige kõrgemaid võimsustihedusi (valem 4), aga seoses vee elektrokeemilise lagunemisega +1,23 V juures, jääb reaalselt vesilahustel põhinevate EKKK-de maksimaalne tööpotsiaal vahemikku 0,8 kuni 1,0 V ja seega on EKKK-de energiatiheduse (valem 3) väärtused oluliselt madalamad võrreldes süsteemidega, kus kasutatakse orgaanilisi elektrolüüte või ionseid vedelikke. Orgaanilistest elektrolüütidest kasutatakse kvaternaarseid ammooniumsoolade (näiteks trietüülmetüülammoonium tetrafluoroboraat) lahuseid kas propüleenkarbonaadis (PC) või atsetonitriilis (AN). Orgaaniliste elektrolüütide kasutamisel on võimalik suurendada superkondensaatori tööpinget maksimaalselt 3,2 V-ni, mis võimaldab oluliselt tõsta EKKK energiatihedust võrreldes vesilahuste kasutamisega (valem 3). Lisaks on seda tüüpi elektrolüüdiga kondensaatoreid võimalik kasutada temperatuuridel kuni -40 °C. Selliste elektrolüütide puudusteks on nende toksilisus (eriti AN puhul), kõrge viskoossus (PC), kõrge aururõhk ja tuleohtlikkus, eriti kõrgematel töötemperatuuridel.

Eraldi alagruppi moodustavad ioonsed vedelikud. Ioonsed vedelikud on toatemperatuuril vedelas faasis olevad orgaanilised soolad. Neid iseloomustab kõige laiem elektrokeemilise stabiilsuse aken (aktiveeritud süsinikmaterjalide korral kuni 3,5 V), kõrge dielektriline läbitavus, madal aururõhk ja madalam süttimisoht võrreldes orgaaniliste lahustitel põhinevate elektrolüütidega. Seetõttu on võimalik ioonseid vedelikke kasutada ohutult ka toatemperatuurist kõrgematel temperatuuridel [11]. Nende peamiseks puudusteks on suhteliselt kõrge viskoossus ja sellest tulenevalt madal elektrijuhtivus, eelkõige toatemperatuuril. EKKK elektrolüütidenä on kasutatud peamiselt imidasooliumi katioonil baseeruvaid ioonseid vedelikke (levinuim on 1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraat, EMImBF₄), mille juhtivuslikud omadused on võrreldavad PC-l baseeruvate orgaaniliste elektrolüütidega (13,6 mS cm⁻¹).

2.2 Elektrilise kaksikkihi teooriad

Elektriline kaksikkiht (EKK) on põhineb mudelettekujutlustel, mis kirjeldavad laengujaotust elektrolüüdi lahusesse sukeldatud polariseeritud elektroodi pinnal ja elektroodi vahetus läheduses (joonis 3). Esimese EKK mudeli avaldas 1853. aastal Helmholtz, mille kohaselt EKK koosneb polariseeritud elektroodi lähedale kogunenud ionide kihist ja elektroodi pinnale kogunenud vastasmärgiliste laengute (elektronid või „augud“ elektroodi materjalis) kihist. Kihid asuvad üksteisest lahusti (vee) molekuli mõõtmete kaugusel ja paiknevad üksteise suhtes paralleelselt. Vastasmärgiliste laengute paralleelsest kihilisest

paiknemisest tuleneb ka termin „kaksikkiht“. Potentsiaal EKK ulatuses väheneb lineaarselt elektroodist kaugenemisel. Seepärast võib Helmholtzi mudeli põhjal EKK-d vaadelda kui tavalist tasapinnalist kondensaatorit. Helmholtzi teooria on küll heas kooskõlas eksperimentaalsete andmetega, kuid ei arvesta ionide difusiooni elektrolüüdi lahuses, kaksikkihi mahtuvuse sõltuvust temperatuurist, elektrolüüdi kontsentratsioonist ja pindaktiivse lisandi mõju [4,21].



Joonis 3. (a) Helmholtzi, (b) Gouy-Chapmani ja (c) Sterni-Grahame mudelid EKK moodustumisel positiivselt laetud pinnal. IHP ja OHP on vastavalt sisemine ja välimine Helmholtzi kiht [7].

Järgmise EKK mudeli avaldasid Gouy ja Chapman, kelle teoorias arvestatakse ka elektrolüüdi kontsentratsiooni ja ionide soojusliikumise mõju EKK mahtuvusele. Gouy-Chapmani teoorias vaadeldakse ioone matemaatiliste punktidenä, mis on pidevas soojusliikumises, moodustades elektroodi lähedale difuusse kihi. Ioonide jaotust kihis kirjeldab Boltzmanni jaotusfunktsioon. Gouy-Chapmani teooria on kasutatav ainult lahjade lahuste korral, sest reaalse ionide vaatlemisel punktlaengutena ei arvestata ionide vastastikust elektrostaatilist toimet, ionide solvatatsiooni ja ioone ümbritsevate solvaatkatete deformatsiooni osakeste sisenemisel EKK-sse [4,22].

Helmholtzi ja Gouy-Chapmani teooriad ühendas Stern, kes jagas EKK kaheks: üks osa ionidest koondub elektroodilähedasse tihedasse ehk Helmholtzi kihti ja teine osa ionidest osaleb soojusliikumises ja moodustab difuusse kihi. Nii võib EKK-d ette kujutada kahe

järjestikku ühendatud kondensaatorina. Kahe kihi mahtuvuste pöördväärtuste summa määrab ära elektroodi mahtuvuse (valem 2). Sterni teooria võimaldab võrreldes varasemate teooriatega oluliselt täpsemini arvutada elektroodi mahtuvust [4,7,23].

Sterni teooriat arendas omakorda edasi Grahame 1947. aastal [24]. Grahame teoorias esineb kolm kihti: sisemine ja välimine Helmholtzi kiht ning difuusne kiht. Sisemine Helmholtzi kiht moodustub elektroodi pinna lähedale spetsiifiliselt adsorbeeruvatest ionidest. Sisemise Helmholtzi kihi tasand on võrdeline spetsiifiliselt adsorbeerunud ionide tsentri asukohaga. Välimine Helmholtzi kiht moodustub mittespetsiifiliselt adsorbeerunud ionidest. Välimise kihi tasand on võrdeline mittespetsiifiliselt adsorbeerunud ionide raadiuste keskmistatud asukohaga. Kolmas kiht on difuusne kiht, mis moodustub soojusliikumises olevatest ionidest. Grahame teooria kohaselt kompenseeritakse elektroodi laeng kompaktses ja difuusses kihi asuvate ionide laengutega.

Hiljem on arendatud veel mitmeid keerukamaid teooriad elektrilise kaksikkihi kohta. Näiteks arvestab Bockris-Devanathan-Mülleri teooria ka solvendi mõjusid. Trasatti-Buzzanca teooria arvestab madalatel potentsiaalidel aset leidvate ionide spetsiifilist adsorptsiooni, millega kaasneb osaline laenguülekanne iooni ja elektroodi vahel. [25]

2.3 Hüdrotermiline karboniseerimine

Hüdrotermiline karboniseerimine on solvotermilise sünteesi alaliik [26], mille käigus süsinikku sisaldavat lähteainet töödeldakse vesilahuses hermeetiliselt suletud autoklaavis temperatuuridel üle 100 °C ja rõhkudel üle 0,1 MPa eesmärgiga valmistada erineva osakeste kuju, struktuuri ja poorsusega süsinikmaterjale [27]. HTC-ga on lähedalt seotud hüdrotermilise veeldamise (ingl. k. *hydrothermal liquefaction*) ja hüdrotermilise gaasistamise (ingl. k. *hydrothermal gasification*) meetodid, mida kasutatakse samadest lähteainetest lähtudes, aga kas vedelas faasis olevate ühendite (peamiselt 5-hüdroksümetüülfurfuraal (HMF) ja selle derivaadid, [28]) või gaasi faasis olevate ühendite (sõltuvalt temperatuurist ja rõhust selliste kütuste nagu H₂ või CH₄) valmistamiseks [29]. Tehnilistelt tingimustelt (nõuded aparatuurile, kasutatavad temperatuuri ja rõhu vahemikud, solvent) on HTC-ga sarnane ka hüdrotermilise sünteesi meetod anorgaanilisest keemiast ja nanotehnoloogiast [30], mida kasutatakse näiteks anorgaaniliste oksiidide ja tseoliitide sünteesiks vesilahustes [31].

HTC jagatakse temperatuuri alusel kaheks: madaltemperatuurne HTC, mille puhul temperatuur autoklaavis on üldjuhul kuni 250 °C, aga mitte üle 300 °C (kõrgematel temperatuuridel muutub domineerivaks vedelate ja seejärel gaasiliste produktide

moodustumine [30]) ja kõrgtemperatuurne HTC, kus temperatuur autoklaavis on kõrgem kui 300 °C [29,32]. Lisaks temperatuurile erinevad antud meetodid nii lähteainete valiku kui tekkivate saaduste poolest. Kõrgtemperatuurse HTC meetodil on näiteks polüeteenist koos Ni soola vesilahusega ja fenoolvaiguga valmistatud temperatuuridel 700-800 °C ja rõhkudel 60-100 MPa mitmeseinalisi süsiniknanotorusid, mille kristallilisus oli võrreldav teistel meetoditel valmistatud mitmeseinaliste süsiniknanotorude kristallilisusega [33,34]. Üldiselt võimaldab kõrgtemperatuurne HTC valmistada erinevaid süsinikmaterjale, nagu grafiit, ühe- ja mitmeseinalised süsiniknanotorud, fullereenid ja sfäärilise kujuga süsiniku nanoosakesi [29,32].

Madaltemperatuurset HTC-d kasutatakse samuti sfäärilise kujuga süsinikurikaste materjalide (töötlemata HTC süsinik sisaldab sõltuvalt lähteainest ja HTC tingimustest massi järgi 55-65% süsinikku, 30-40% hapnikku ja 4-5% vesinikku, [35]) tüüpiliselt umbes mõne mikromeetrise läbimõõduga osakeste valmistamiseks. Lähteainetena on kasutatud glükoosi, fruktoosi, sahharoosi, tärklisi, tselluloosi jne [36]. Enim on uuritud glükoosi hüdrotermilist töötlust, sest glükoos on ühtlasi looduslike biopolümeeride nagu tärklis ja tselluloos monomeerlüliks. On teada, et tärklis ja tselluloos hüdrolyüsuvad HTC läbiviimise tingimustel glükoosi monomeerideks, seega võimaldab glükoosi hüdrotermilise töötluste uurimine ühtlasi uurida ka võimalusi biomassi (millest ühe osa moodustab tselluloos) väärimiseks [37].

Glükoosist madaltemperatuurse HTC käigus süsinikurikaste osakeste moodustumise täpne mehhanism ei ole veel teada, kuid seni tehtud uuringute kohaselt algab alates temperatuurist 160 °C glükoosi dehüdratsioon, mille tulemusena moodustub lahusesse vaheühendina HMF. HMF-iga toimuvad paralleelselt kaks reaktsiooni:

1) HMF dehüdratsiooni tulemusena moodustub lahusesse levuliinhape, mis on madaltemperatuurse HTC tingimustel vesilahuses keemiliselt stabiilne.

2) Paralleelselt dehüdratsiooniga toimub HMF reaktsioon veega, mille tulemusena moodustub lahusesse uue vaheühendina 2,5-diokso-6-hüdroksüheksanaal.

HMF, 2,5-diokso-6-hüdroksüheksanaal ja nende vahelise reaktsiooni käigus tekivad vaheühendid reageerivad edasi aldooliitumise ja sellele järgneva aldoolkondensatsiooni reaktsioonide kaudu, mille tulemusena moodustuvad lahusesse ajas kasvavate mõõtmete ja molekulmassiga aromaatsed polümeerid. Polümeeride ruumiliste mõõtmete ja molekulmassi edasine kasv viib süsinikurikaste sfäärilise kujuga osakeste moodustumiseni lahuses, mis kriitilise küllastuskontsentratsioonini jõudmisel lahusest välja sadenevad [33].

Sünteesitud osakeste suurus ja suurusjaotus sõltuvad HTC temperatuurist, reaktsiooni ajast ja lahuse kontsentratsioonist [34–36]. Sevilla jt leidsid, et 0,5 M glükoosi vesilahuse HTC

temperatuuri tõstmisel 170 °C-lt 230 °C-ni kasvasid sünteesitud osakeste diameetrid 0,4 mikromeetrilt 1,4 mikromeetrini [36]. Kõrgem HTC temperatuur viib ühtlasi kitsama osakeste suurusjaotuseni [36,37]. Kitsam osakeste suurusjaotus on põhjustatud ilmselt glükoosi dehüdratsiooni ja sellele järgnevate aldooliitumis- ja kondensatsioonireaktsioonide kiirenemisest kõrgematel temperatuuridel.

Temperatuuri mõjuga tuleb arvestada ka lähteaine valikul. Fruktoosi on võimalik hüdrotermiliselt karboniseerida juba 130 °C juures, glükoosi, tärklis ja sahharoosi alates 160 °C-st ja tselluloosi alates 200 °C-st. Fruktoosi ja glükoosi puhul on aeglaseks staadiumiks nende dehüdratsiooni reaktsioon ja tselluloosi puhul tselluloosi osaline hüdrolyüs, mille tulemusena tselluloos laguneb glükoosiks [35–37].

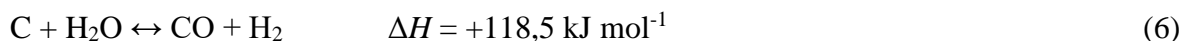
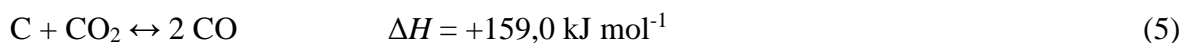
HTC protsessi ajaline kestvus jääb üldjuhul vahemiku 1 h kuni 72 h [38]. Protsessi läbiviimise aja pikendamise mõju on sarnane temperatuuri tõstmise mõjule. Sun jt leidsid, et 0,5 M glükoosi vesilahuse HTC aja pikendamisel 2 h-lt 10 h-ni suurenes osakeste keskmine diameeter 0,2 mikromeetrilt 1,5 mikromeetrini. Reaktsiooniaja edasisel pikendamisel jäi osakeste suurus muutumatuks [39]. Lisaks osakeste diameetri suurenemisele on täheldatud ka saagise kasvu pikemate HTC tööstuste puhul [38]. Nii saagise kasv kui ka osakeste diameetri suurenemine on tingitud ilmselt aldool- ja kondensatsioonireaktsioonide aeglusest, mille tulemusena pikema aja vältel jõuab rohkem vaheühendeid ära reageerida [33]. Varasemate uuringute põhjal võib optimaalseks HTC ajaks lugeda 24 tundi [35].

Lähteainete kontsentratsiooni mõju osakeste suurusele ja suurusjaotusele on sarnane temperatuuri ja reaktsiooni läbiviimise aja mõjudega. Sevilla jt leidsid, et suurendades glükoosi vesilahuse kontsentratsiooni (0,5 M-lt 1,0 M-ni) suurenes osakeste keskmine diameeter 1,2 mikromeetrilt 1,4 mikromeetrini [36]. Wang jt täheldasid samasugust sõltuvust sahharoosi vesilahuse hüdrotermilisel töötlemisel. Suurendades lahuse kontsentratsiooni 1,5 M-lt 3,0 M-ni, suurenes osakeste diameeter 2,5 mikromeetrilt 5,0 mikromeetrini [40]. Osakeste suuruse kasv lahuse kontsentratsiooni kasvades on põhjustatud ilmselt vaheühendite kontsentratsiooni suurenemisest lahuses. Lisaks leidsid Sevilla jt, et sarnastel tingimustel hüdrotermiliselt töödeldud lähteainetest saadud osakeste suurus sõltub lähteainest [36]. Osakeste keskmine diameeter kasvas reas: glükoos < sahharoos < tärklis, mis on tingitud sahharoosi ja tärklise hüdrolyüsi tulemusena tekkiva glükoosi vesilahuse kõrgemast kontsentratsioonist võrreldes puhta glükoosi vesilahusega. Seda teadmist on oluline arvestada rakendustes, kus osakeste suurus ja suurusjaotus on olulised.

2.4 Süsinikmaterjalide aktiveerimine

HTC meetodil glükoosist valmistatud süsinikurikastel materjalidel on madal eripind ($S_{\text{BET}} = 3 - 5,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, [35,36]), madal pooride koguruumala V_{tot} ja optimeerimata pooride suurusjaotus, mis takistab nende kasutamist superkondensaatorite elektrodimaterjalina, gaaside salvestamisel, katalüsaatorite kandematerjalina või adsorbendi materjalina. Poorsuse suurendamiseks ja pooride suurusjaotuse optimeerimiseks vastavalt rakendustele kasutatakse aktiveerimist. Aktiveerimismeetodid jagatakse protseduuri ja kasutatavate reagentide alusel kaheks: gaasifaasiline aktiveerimine (kasutatakse ka terminit füüsikaline aktiveerimine, [11,35,41,42]) ja keemiline aktiveerimine [35,42,43]. Aktiveeritud materjalide poorsus ja pinnaomadused sõltuvad aktiveerivast reagentist, aktiveerimise temperatuurist, ajast, kuumutamise kiirusest (keemilise aktiveerimise puhul) ja reagentide masside suhtest (CO_2 puhul gaasi osarõhust süsteemis).

Gaasifaasilise aktiveerimise käigus töödeldakse süsinikmaterjale temperatuuride vahemikus $650 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ kas veeauru, CO_2 või nende seguga, mille tulemusena toimub nii sünteesi jääkide eemaldamine pooridest kui ka süsiniku aatomite selektiivne eemaldamine CO kujul süsinikmaterjali struktuurist [35,41,42]. Reaktsioonid veeauru ja CO_2 -ga toimuvad järgmiste üldskeemide alusel [42]:



Reaktsioonivõrrandite 5 ja 6 soojusefektide põhjal võib järeldada, et temperatuuri tõustes süsiniku reageerimisel veeauru või CO_2 reaktsiooni tasakaal nihkub produktide tekke suunas, mis viib omakorda suurema poorsusega materjalide saamiseni. Oluline on kasutada optimaalset aktiveerimise temperatuuri, et lühendada aktiveerimise aega ja reagentide kulu, kuid samas vältida lähteaine üleaktiveerimist, millega kaasneb madal eripind S_{BET} ja pooride koguruumala V_{tot} ning pooride suurusjaotuse mittekontrollitav laienemine [41].

Veeauru ja CO_2 kasutamisel on täheldatud teatud erinevusi aktiveeritud materjalide poorsust iseloomustavatele omadustele [41]. CO_2 kasutamisel saadakse peamiselt kitsa poorisuurusjaotusega mikropoorseid materjale. Temperatuuri tõstmine suurendab nii eripinda S_{BET} kui ka pooride koguruumala V_{tot} ja viib poorisuurusjaotuse laienemiseni. Mikropooride laienemine ning meso- ja makropooride ilmnemine toimub ka reaktsiooniaegade pikendamisel. Veeauru kasutamisel saadakse sõltumata temperatuurist ja aktiveerimise ajast laiemat

poorisuurusjaotusega materjale, mis võib olla tingitud vee molekuli suuremast difusiooni kiirusest süsinikmaterjalide pinnal ja poorides ja selle tulemusena kiirematest aktiveerimisreaktsioonidest [44]. Temperatuuri tõstmine viib sarnaselt CO₂ kasutamisega kõrgemate S_{BET} , V_{tot} väärtusteni, kuid samaaegselt toimub ka poorisuurusjaotuse märgatav laienemine [41].

Keemilise aktiveerimise käigus lähteaine kas immutatakse või segatakse aktiveeriva reagentiga, millele järgneb kuumutamine inertgaasi atmosfääris [35,42,43,45]. Saadud produkt pestakse, et eemaldada aktiveeriva reagenti jääke. Levinumad keemilise aktiveerimise reagentid on ZnCl₂, KOH ja H₃PO₄. Keemilise aktiveerimise eelisteks gaasifaasilise aktiveerimise ees on madalam aktiveerimistemperatuur (üldjuhul 500 – 700 °C), lühemad reaktsiooniajad, kõrgem saagis ja kõrgemad eripinna S_{BET} , pooride koguruumala V_{tot} väärtused ning materjali kõrgem tihedus. Puudusteks on vajadus kasutada kallimaid ja korrodeerivamaid reagente võrreldes veeauru ja süsinikdioksiidiga ja sellest tulenevalt ka tehniliselt keerulisemat aparatuuri.

Sõltumata aktiveerimise meetodist sõltuvad optimaalse poorsusega materjali valmistamise tingimused ka lähteainest ja lähteaine valmistamise tingimustest. HTC meetodil glükoosist või muudest orgaanilistest lähteainetest valmistatud aktiveeritud süsinikmaterjalide korral esineb sõltuvus HTC protsessi tingimustest nagu temperatuur, HTC protsessi pikkus jne [35].

2.5 Struktuuranalüüsimeetodid

2.5.1 Raman spektroskoopia

Raman spektroskoopia on peamine mittedestruktiivne analüüsimeetod nii kristalliliste, nanokristalliliste kui ka amorfsete süsinikmaterjalide struktuuri uurimiseks [46–49]. Raman spektri saamiseks kiiritatakse proovi kõrge intensiivsusega monokromaatse kiirgusallikaga (üldjuhul nähtavas elektromagnetkiirguse alas töötav laser) ja registreeritakse mitteelastselt hajunud kiirguse intensiivsus sõltuvusena Raman nihkest, mis esitatakse tavaliselt lainearvu skaalas. Ramani nihkeks nimetatakse proovile langenud kiirguse ja proovilt hajunud kiirguse sageduste vahet. Kuna Raman hajumisel registreeritav spekter sõltub uuritava ühendi koostisest, keemilistest sidemetest ja sidemete sümmeetriast, on spektri järgi võimalik kindlaks teha proovi keemilist koostist ja struktuuri [50]. Monokristallilise grafiidi ja kõrgtemperatuurse pürolüütiliselt valmistatud grafiidi Raman spektris esineb ainult nii-nimetatud G-piik ~ 1575 kuni 1590 cm⁻¹ juures [46–49]. G-piigi olemasolu on tingitud tasandis toimuvatest süsinik-süsinik sidemete valentsvõnkumistest ja need võnkumised omavad E_{2g} sümmeetriat. Seda tüüpi

võnkumine esineb kõikides süsinikmaterjalides, kus esineb sp^2 hübridisatsioonis süsiniku aatomeid ja seega ei ole heksagonaalse kristallstruktuuri olemasolu G-piigi ilmnemiseks vajalik [48]. Amorfsete süsinikmaterjalide Raman spektris ilmneb lisaks G-piigile ka nii-nimetatud D-piik $\sim 1355\text{ cm}^{-1}$, mille ilmnemine on tingitud kristalliitide äärtel asuvate sp^2 hübridisatsioonis süsinikuaatomite topeltresonantsist. Need võnkumised omavad A_{1g} sümmeetriat ja on rangelt seotud kuuelüliliste aromaatsete struktuuride olemasoluga süsiniku struktuuris [47,48].

D- ja G-piikide olemasolu, paiknemine ja intensiivsuste suhe (I_D/I_G) ning piigi laius poolel kõrgusel (FWHM, ingl. k. *full width at half maximum*) väärtused annavad informatsiooni materjali struktuuri kohta. Intensiivsuste suhe I_D/I_G on proportsionaalne struktuuri korrapärasuse astmega ja I_D/I_G kasvamisega kaasneb korrapärase grafiidi kristalliidi keskmise läbimõõdu vähenemine. Kristalliidi keskmine läbimõõt L_a leitakse Tuinstra-Koeningu (T–K) võrrandi abil:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)L}{L_a}, \quad (7)$$

kus $C(\lambda)L$ on lainepikkusest sõltuv faktor, mida iseloomustab võrrand

$$C(\lambda) = C_0 + \lambda_L C_1, \quad (8)$$

Piirkonnas, kus $400\text{ nm} < \lambda < 700\text{ nm}$ on $C_0 = -12,6\text{ nm}$ ja $C_1 = 0.033$. T-K meetodit rakendatakse juhul kui kristalliitide suurus L_a on suurem kui 2 nm . Väiksemate kristalliitide puhul kasutatakse Ferrari-Robertsoni võrrandit:

$$\frac{I_D}{I_G} = C'(\lambda)L_a^2, \quad (9)$$

kus C' sõltub kiirgusallika lainepikkusest [46–49].

2.5.2 Röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD) kasutatakse väga mitmesuguste korrastatud struktuuriga objektide struktuuranalüüsiks. Kokkupuutel proovis sisalduvate aatomitega toimub röntgenkiirguse hajumine erinevatesse suundadesse ruumis. Kuna korrastatud struktuuriga objektides (kristallid ja kristalliidid) on aatomid perioodiliselt paigutatud, toimub eri suundades levinud lainete interfereerumine, andes mõnedes suundades tugevama kiirguse (interferentsi maksimumid) ja mõnes suunas nõrgema kiirguse (interferentsi miinimumid). Analüüsi tulemusena saadakse difraktsioonipilt, mis peegeldab aatomite paigutust kristallis. Seega on iga materjali difraktsioonipilt unikaalne ja iseloomustab kindla struktuuri ja koostisega materjali [50,51].

Süsinikmaterjalide analüüsil kasutatakse XRD meetodit peamiselt kristalliidi keskmise laiuse ja kõrguse (vastavalt L_a ja L_c) arvutamiseks Scherreri võrrandist:

$$L_{a,c} = \frac{K\lambda}{\beta_{2\theta} \cos \theta}, \quad (10)$$

kus λ on kasutatava röntgenkiirguse lainepikkus, β on vastava piigi laius poolel kõrgusel radiaanides 2θ skaalas, θ on piigi asukoht radiaanides ja K on konstant, mis sõltub peegeldustasandist. L_a ja L_c puhul on K väärtus vastavalt 1,84 ja 0,91 [49,52].

2.5.3 Skaneeriv elektronmikroskoopia

Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM) on elektronmikroskoopia meetod, kus uuritava proovi pinda kiiritatakse eelnevalt elektriväljas kiirendatud elektronidest moodustunud fookuseeritud kiirega. Elektronide energia jääb vahemiku 1 keV kuni 30 keV ja seega on SEM-iga võimalik uurida proovi pinda ja ülemisi kihte ning proovi osakeste morfoloogiat. Kiirendatud elektronid kokkupuutel proovi pinnaga osaliselt hajuvad mitteelastselt, põrkudes proovi pinnalt tagasi (ingl. k. *backscattered electrons*) ja osaliselt neelduvad proovi materjali ülemistes kihtides, kutsudes esile elektronide sekundaaremissiooni proovist (ingl. k. *secondary electrons*). Mõlemat nähtust kasutatakse kujutise tekitamiseks proovi pinnast. Lisaks ülalmainitud nähtustele võib toimuda ka röntgenkiirte emissioon proovist, mida kasutatakse proovi koostise keemiliseks analüüsiks (EDX või EDS, ingl. k. *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) [53].

2.6 Adsorptsiooniteooriad

2.6.1 Pooride klassifikatsioon

Kõrge eripinnaga materjalidele, sealhulgas süsinikmaterjalidele, on omane väga heterogeense pinna ja keerulise pooride võrgustiku olemasolu. IUPAC-i klassifikatsiooni järgi jaotatakse poorid diameetri järgi [54]:

- Mikropoorid – poorid diameetriga kuni 2 nanomeetrit;
- Mesopoorid – poorid diameetriga vahemikus 2 kuni 50 nanomeetrit;
- Makropoorid – poorid diameetriga üle 50 nanomeetri.

Mikropooride täpsemaks klassifitseerimiseks kasutatakse alajaotust, mille järgi mikropoorid jaotatakse kitsasteks ehk ultramikropoorideks (mikropoorid diameetriga kuni 0,7 nanomeetrit) ja laiadeks ehk supermikropoorideks (mikropoorid diameetriga 0,7 kuni 2,0 nanomeetrit).

Lisaks jaotatakse poore avatud ja suletud poorideks. Suletud pooridel puudub kontakt väliskeskkonnaga, seega ümbritsevas keskkonnas leiduvad ained (gaasid, lahendused, ioonid) suletud pooridesse siseneda ei saa. Süsinikmaterjalide eripinna, poorijaotuse ja pooriruumala määramiseks kasutatakse peamiselt madaltemperatuurset ($T = 77\text{ K}$) vedela lämmastiku sorptsioonanalüüsi meetodit. Madaltemperatuurse vedela lämmastiku sorptsioonanalüüsi tulemusena saadakse adsorptsiooni/desorptsiooni isotermid, millede kuju ja hüstereesi esinemine desorptsiooni isotermi korral annab olulist informatsiooni materjalide poorsuse kohta [54].

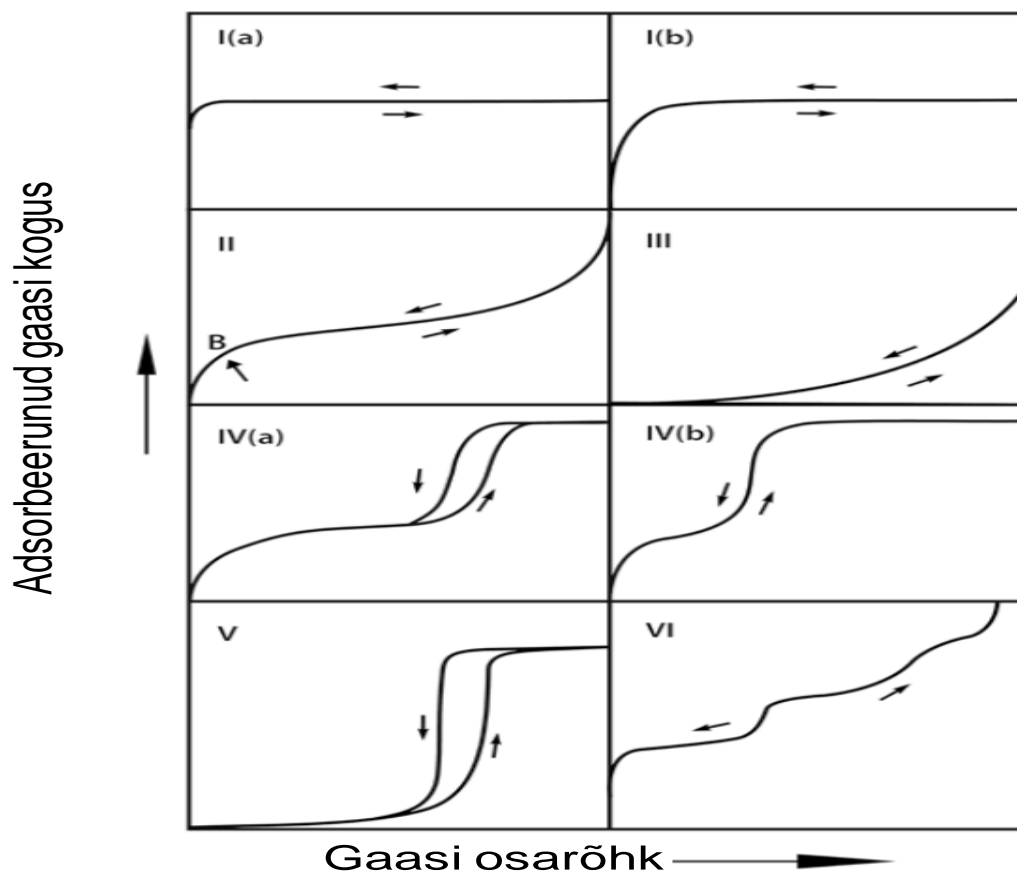
2.6.2 Adsorptsiooni/desorptsiooni isotermid

Adsorptsiooni isotherm seob omavahel adsorbeerunud gaasi (adsorbaadi) koguse ja gaasi osarõhu mingil konstantsel temperatuuril. Adsorptsiooni isotermi määramiseks mõõdetakse proovi pinnal (adsorbent) adsorbeerunud gaasi (adsorbaadi) kogus suhteliste osarõhkude vahemikus $0 < p/p^0 < 1$. Desorptsiooni isotermi määramiseks seejärel vähendatakse järkjärgult gaasi osarõhku, mille tulemusena adsorbeerunud gaasi molekulid desorbeeruvad proovi pinnalt. Adsorptsiooni ja desorptsiooni isothermid kujutavad kasutatud gaasist (N_2 , Ar, CO_2), proovi pooride keskmisest diameetrist ja pooride suurusjaotusest. IUPAC-i definitsiooni kohaselt eristatakse kuut erinevat isotermi tüüpi (joonis 4) [54]:

I tüüpi isotherm on rõhu p/p^0 telje suhtes ja adsorbeerunud gaasi kogus jääb konstantseks, kui $p/p^0 \rightarrow 1$ (isothermil ilmneb platoo) (joonis 4). I tüüpi isothermid on iseloomulikud mikropoorsetele materjalidele nagu aktiveeritud süsinikmaterjalid, tseoliidid ja mõned poorsed anorgaanilised oksiidid. Eristatakse eraldi I(a) ja I(b) tüüpi adsorptsiooni isotherme. I(a) tüüpi isotherm viitab kitsaste, diameetriga alla 1 nm pooride esinemisele proovis. I(b) tüüpi isotherm viitab laia pooride suurusjaotusega materjalile, kus esineb nii supermikropoore kui ka kitsaid mesopoore (diameetriga alla 2,5 nm).

II tüüpi isothermid koosnevad p/p^0 telje suhtes rõhust osast madalatel osarõhkudel ja kumerast osast kõrgematel osarõhkudel (joonis 4). Isothermi kuju on tingitud adsorbaadi monokihi tekkimisest proovi pinnale madalatel osarõhkudel, millele järgneb polükihiline adsorptsioon kõrgematel osarõhkudel. Monokihi moodustumise lõppu ja järgmise kihi

adsorptsiooni algust näitab käänupunkt B. II tüüpi isotermid on iseloomulikud mittepoorsetele või makropoorsetele materjalidele.



Joonis 4. Sorptsiooni isotermide tüübid IUPAC-i klassifikatsiooni põhjal [54].

III tüüpi isoterm on nõrgus p/p^0 telje suhtes (joonis 4). Isotermi kuju viitab suhteliselt nõrkadele adsorbaadi-adsorbendi vahelistele jõududele, mille tulemusena toimub adsorbaadi osakeste kogunemine ja klastrite moodustumine üksikute eelistatud adsorptsiooni tsentrite lähedusse kõrgetel suhtelise osarõhu väärtustel. III tüüpi isoterm on omane mittepoorsetele või makropoorsetele materjalidele. IV tüüpi isotermid koosnevad p/p^0 telje suhtes nõrgasast osast madalatel osarõhkudel ja peaaegu vertikaalsest osast kõrgematel osarõhkudel, millele üldjuhul järgneb platoo kui $p/p^0 \rightarrow 1$.

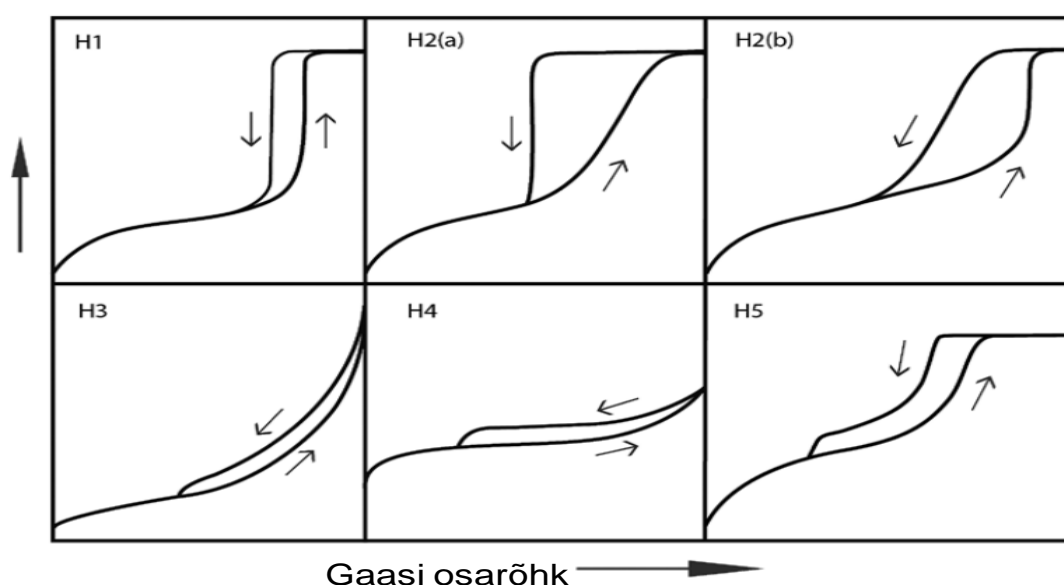
IV tüüpi isoterm on omane mesopoorsetele materjalidele, kus kõrgematel rõhkudel algab pooridesse kogunenud gaasi kondensatsiooni protsess, mille tulemusena adsorbeerunud gaasi kogus hüppeliselt kasvab (joonis 4). IV(a) tüüpi isotermidele on omane hüstereesi esinemine desorptsiooni isotermil, mis on tingitud kapillaarsest kondensatsioonist. Esineb materjalides, kus keskmine poori diameeter on suurem kui 4 nanomeetrit. IV(b) tüüpi isoterm on iseloomulik

materjalidele keskmise poorijaotusega alla 4 nanomeetri või materjalidele, kus poorid on koonilise ja/või silindrilise kujuga.

V tüüpi isotherm esineb mõnede üksikute poorsete adsorbentide korral, kus adsorbaat-adsorbent interaktsioonid on väga nõrgad (joonis 4). V tüüpi isotherm esineb näiteks vee adsorptsioonil hüdrofoobsetele mikro- ja mesopoorsetele adsorbentidele.

VI tüüpi isotherm on iseloomulik mittepoorsetele väga homogeense pinnaga materjalidele, kus suhtelist osarõhku järjest suurendades toimub kiht-kihi haaval adsorbaadi adsorptsioon proovi pinnale (joonis 4).

Mõnede materjalide korral esineb olukordi, kus adsorptsiooni ja desorptsiooni isothermid ei kattu (joonis 5).



Joonis 5. Sorptsiooni isothermide hüstereesi silmuste tüübid IUPAC-i klassifikatsiooni põhjal [54].

Mittekattumine on põhjustatud kas kapillaarse kondensatsiooni nähtusest mesopoorsetes materjalides või näiteks pudelikaela või tindipoti kujuliste pooride suurest osakaalust proovis, mis aeglustavad adsorbeerunud gaasi desorptsiooni proovi pinnalt. Adsorptsiooni ja desorptsiooni isothermi vahele jäävat ala nimetatakse hüstereesi silmuseks. IUPAC-i definitsiooni kohaselt eristatakse kuut hüstereesi silmuse tüüpi [54].

H1 tüüpi hüstereesi silmus viitab kapillaarse kondensatsiooni esinemisele kitsa poorisuurusjaotusega mesopoorsetes materjalides või tindipoti kujuliste pooride esinemisele uuritavas materjalis (joonis 5). H2 tüüpi hüstereesi silmus viitab keeruka pooride võrgustiku

olemasolule proovis. H2(a) tüüpi hüstereesi silmus viitab desorbeeruva adsorbaadi blokeerumisele kitsaste avaustega poorides. H2(b) tüüpi silmus viitab samuti adsorbaadi blokeerumise efektile kitsa avausega poorides, kuid pooride avauste suurusjaotus on palju laiem. H3 tüüpi hüstereesi silmus on iseloomulik mitte-jäikadele omavahel aglomereerunud plaadi-kujulistele osakestele, aga ka teatud makropoorsetele materjalidele (joonis 5). H4 tüüpi hüstereesi silmus on iseloomulik omavahel agregaat moodustanud tseoliitidele, mesopoorsetele tseoliitidele ja mikro-mesopoorsetele süsinikmaterjalidele (joonis 5). H5 tüüpi hüstereesi silmus on omane teatud kindlatele poori struktuuridele, mis sisaldavad nii avatud kui ka osaliselt blokeeritud mesopore (joonis 5) [54].

2.6.3 Brunauer-Emmett-Telleri teooria ja eripinna leidmine

BET (Brunauer-Emmett-Teller) teooriat kasutatakse laialdaselt poorsete materjalide eripinna arvutamiseks. Teooria põhineb adsorbaadi monokihi mahutavuse, n_m , määramisel. BET valem lineaarsel kujul on järgmine:

$$\frac{p/p^0}{n(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{p}{p^0}, \quad (11)$$

kus n on adsorbeerunud gaasi kogus suhtelisel osarõhul p/p^0 ja n_m on monokihi mahutavus. C on konstant, mis on seotud esimese adsorbeerunud kihi adsorptsiooni entalpiaga. Uuritava materjali eripind leitakse järgnevalt:

$$S_{BET} = \frac{n_m N_A \sigma_m}{m}, \quad (12)$$

kus S_{BET} on eripind ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), N_A on Avogadro konstant ja σ_m on adsorbeerunud molekuli pindala adsorbendi pinnal ja m on proovi mass grammides. BET teooria rakendamisel tehakse eeldused, et adsorbendi pind on sile, kõik adsorptsiooni tsentrid on võrdse adsorptsiooni energiaga, adsorbeerunud molekulide vahel ei esine lateraalseid interaktsioone ja adsorptsiooni energia kõikide molekulide jaoks on võrdne veeldumise energiaga, väljaarvatud esimese kihi molekulide jaoks ning adsorbaat saab moodustada lõpmatu arvu kihte [55,56].

2.6.4 Summaarse poori ruumala ning keskmise pooriraadiuse leidmine

Summaarne pooriruumala leitakse adsorbeerunud adsorbaadi kogusest kui $p/p^0 \rightarrow 1$. Sellistel tingimustel võib teha eelduse, et kõik poorid on täidetud vedela adsorbaadiga. Kogu adsorbeerunud gaasi kogus ehk summaarne pooriruumala avaldub:

$$V_{tot} = \frac{p V_{ads} V_m}{RT}, \quad (13)$$

kus V_{tot} on summaarne poori ruumala, p on absoluutne rõhk ja V_{ads} on poorides adsorbeerunud lämmastiku hulk (ruumala), V_m on lämmastiku molaarruumala, R on universaalne gaasi konstant ja T on temperatuur. Eeldusel, et tegu on silindrikujuliste pooridega, avaldub pooride keskmine suurus r_p kujul:

$$r_p = \frac{2V_{tot}}{S_{BET}}, \quad (14)$$

kus S_{BET} on BET teooria rakendamisel leitud eripind [54].

2.6.5 Statistilise tiheduse ehk t -graafiku meetod mikropooride ruumala arvutamiseks

t -graafikul kujutatakse adsorbeerunud gaasi ruumala ja adsorbeerunud kihi statistilise paksuse omavahelist sõltuvust. Adsorbeerunud kihi paksus t avaldub igas isotermi punktis valemiga:

$$t = 3,54 \frac{V_{ads}}{V_m}, \quad (15)$$

kus 3,54 on lämmastiku monokihi paksus ongströmites ja V_{ads}/V_m on poorides adsorbeerunud lämmastiku ruumala V_{ads} ja monokihti adsorbeerunud lämmastiku ruumalade V_m suhe samal suhtelisel rõhul mittepoorsel pinnal. Adsorbaadi kihi paksus t leitakse üldjuhul de Boeri valemist:

$$t(\text{\AA}) = \left[\frac{13,99}{\log\left(\frac{p}{p^0}\right) + 0,034} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

t -graafiku saamiseks võrreldakse poorsel pinnal adsorbeerunud gaasi ruumala mittepoorse referentsmaterjali pinnale adsorbeerunud kihi paksusega erinevatel suhtelistel rõhkudel [54].

2.6.6 Kahedimensionaalse mittelokaalse tihedusfunktsionaali (2D-NLDFT) teooria ja pooride suurusjaotus

Lisaks eripinnale ja pooride summaarsele ruumalale on materjali adsorptsioonivõime iseloomustamiseks vajalik teada ka materjali pooride suurusjaotust [54]. Pooride suurusjaotus on pooride ruumala või pindala jaotus vastavalt pooride suurusele. Adsorbaadi osakese ruumilised mõõtmed peavad ühtima adsorbendi pooride suurusjaotuse maksimumiga, et saavutada maksimaalne adsorptsiooni efektiivsus.

2D-NLDFT teoorias tehakse eeldus, et materjalis esinevad poorid on pilu kujulised ja pooridesse adsorbeerunud gaas on täielikult kondenseerunud. Sellisel juhul on adsorptsiooni

protsessi ja adsorptsiooni isotermi kuju võimalik kirjeldada vedelik-vedelik ja vedelik-tahkis molekulidevaheliste vastasmõjude abil sõltuvalt poori laiusest ja gaasi suhtelisest osarõhust. Erinevalt klassikalisest NLDFT teooriast võetakse arvesse ka pooride pinna energetilist ja geomeetrilist heterogeensust. [57–59]

Poorijaotuse arvutamine koosneb kahest osast. Kõigepealt määratakse kindlaks vahemik, kuhu uuritava materjali poorid jääda võiksid. Seejärel arvutatakse iga vahemikku jääva poori laiuse kohta teoreetiline adsorptsiooni isotherm. Arvutatud adsorptsiooni isothermide kogumiku nimetatakse ka kerneliks. Seega eeldatakse, et kogu adsorptsiooniisotherm koosneb individuaalsete pooride isothermidest, mis on korrutatud nende suhtelise jaotusega $f(W)$ üle kogu pooride jaotuse. Adsorbaadi molekulidevaheliste jõudude ja adsorptsiooni isotermi kuju vahelist seost saab kirjeldada üldistatud adsorptsiooniisothermi (GAI) võrrandiga:

$$N\left(\frac{p}{p^0}\right) = \int_{W_{min}}^{W_{max}} N\left(\frac{p}{p^0}, W\right) f(W) dW, \quad (17)$$

kus $N(p/p^0)$ on eksperimentaalselt mõõdetud adsorptsiooni isotherm, W on poori laius, $N(p/p^0, W)$ on poorile laiusega W arvutatud teoreetiline adsorptsiooniisotherm ja $f(W)$ on poorijaotuse funktsioon. Võrrandi lahendiks on proovi iseloomustav poorijaotus. Käesolevas töös kasutati pooride suurusjaotuste leidmiseks programmi SAIEUS (ingl. k. *Solution of Adsorption Integral Equation Using Splines*) Micromeriticsilt.

2.7 Elektrokeemilised uurimismeetodid

2.7.1 Tsükliline voltamperomeetria

Tsükliline voltamperomeetria (CV, ingl. k. *cyclic voltammetry*) põhineb elektrokeemilise süsteemi, st EKKK korral elektroodidevahelise potentsiaali konstantse kiirusega muutmisel etteantud potentsiaalide vahemikus ja süsteemi läbiva voolu samaaegsel mõõtmisel [60]. Tsükliliselt toimuvad nii süsteemi täislaadimise kui ka tühjakslaadimise protsessid. Saadud potentsiaal-voolutihedus või potentsiaal-mahtuvus graafikut nimetatakse tsükliliseks voltamperogrammiks. Ideaalselt mahtuvuslikult käituva EKKK korral ei sõltu täis- ja tühjakslaadimise voolu väärtused rakendatud potentsiaalist ning voltamperogramm on risküliku kujuga ja voolutiheduse või mahtuvuse null-telje suhtes sümmeetriline.

Reaalsete EKKK korral esineb kõrvalekaldeid ideaalsest mahtuvuslikust käitumisest ja seda eelkõige kõrgematel potentsiaalide laotuskiirustel kui kasvab poorses elektroodis massiülekanne ja ionide migratsiooni takistus, mille tulemusena voltamperogrammide kuju moonduv. Madalatel laotuskiirustel võib esineda voltamperogrammi kuju moonumine kas

lookleva ja keeruka pooride võrgustikuga materjalide korral või kõrge viskoossuse ja madala molaarjuhtivusega elektrolüütide kasutamisel madalamatel töötemperatuuridel.

Piikide ehk voolu maksimumide esinemine voltamperogrammil näitab, et lisaks EKK laadumisele toimuvad süsteemis ka laenguülekandeprotsessid, mis on põhjustatud kas elektrokeemiliselt aktiivsete lisandite oksüdeerumisest-redutseerumisest, elektrolüüdi lagunemist, voolukollektorite oksüdeerumisest või elektrodimaterjali degradatsioonist. Elektrokeemilise süsteemi mahtuvus C avaldub CV andmetest järgmiselt:

$$C = jv^{-1} = j \left(\frac{dU}{dt} \right)^{-1}, \quad (18)$$

eeldusel, et mahtuvus C on konstantne vaadeldavas potentsiaalide vahemikus ja süsteemi järjestiktakistus $R \rightarrow 0$ või kui $j \rightarrow 0$. Antud juhul on j süsteemi läbiv voolutihedus ja $v = \frac{dU}{dt}$ on potentsiaali laotuskiirus (mV s^{-1}). Kahest sümmeetrilisest elektroodist koosneva süsteemi ühe elektroodi erimahtuvus $C_{m,CV}$ (F g^{-1}) leitakse järgnevalt:

$$C_{m,CV} = \frac{2C}{m} \quad (19)$$

kus m on ühe elektroodi mass. Valem (19) kehtib eeldusel, et positiivselt ja negatiivselt laetud elektroodide mahtuvused ja massid on võrdsed. Reaalsete süsteemide korral esineb olukordi, kus mahtuvus C sõltub rakupotentsiaalist ehk $C(U) \equiv f(U)$. Sellisel juhul leitakse tühjakslaadimise tsüklist kondensaatorist vabanenud laeng q kujul:

$$q = \int_{U_1}^{U_2} C(U) \frac{dU}{dt} dt = \int_{U_1}^{U_2} C(U) dU, \quad (20)$$

kus q on kondensaatoris salvestatud laeng, U_1 on algpotentsiaal ja U_2 lõpp-potentsiaal [3,60,61].

2.7.2 Konstantse voolu meetod

Konstantse voolu meetodi korral rakendatakse süsteemile konstantne voolutihedus ja mõõdetakse süsteemi potentsiaali muutust ajas, mille tulemusena toimub EKKK täis- või tühjakslaadimine. Mahtuvus C_{CC} leitakse tühjakslaadimise mõõtmisest:

$$C_{CC} = \frac{\int_{U_1}^{U_2} j dt}{d(U_2 - U_1)} = \frac{\int_{U_1}^{U_2} j dt}{d(\Delta U)} \quad (21)$$

kus j on tühjakslaadimise voolutihedus, t on aeg ja U_1 ja U_2 on alg- ja lõpp-potentsiaal. Superkondensaatori efektiivuse (RTE, ingl. k. *round trip efficiency*) hindamiseks arvutatakse täis- ja tühjakslaadimise laenguhulga või energiaga ja leitakse nende suhe [3,60,61].

2.7.3 Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia

Elektrokeemilise impedantsspektroskoopia mõõtmise läbiviimiseks rakendatakse süsteemile ajast sõltuv madala amplituudiga (1-10 mV) sinusoidaalne potentsiaali signaal ja mõõdetakse süsteemi läbivat ajast sõltuvat voolutugevust [3,62]. Matemaatiliselt avalduvad ajast sõltuvad potentsiaali U ja voolutugevuse I komponendi väärtused sagedusest järgnevalt:

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) \quad (22)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi), \quad (23)$$

kus U_0 ja I_0 on vastavalt potentsiaali- ja voolusignaali amplituudid, $\omega = 2\pi f$ on ringsagedus, t on aeg ja φ on faasinurk. Reaalsed EKKK-de süsteemid omavad nii takistuslikult kui ka mahtuvuslikult käituvat komponenti ning seetõttu defineeritakse EKKK-de koguimpedants järgnevalt:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (24)$$

kus i on imaginaararv ($i = \sqrt{-1}$), Z' on impedantsi reaalosa ning Z'' on impedantsi imaginaarosa. EKKK-d võib vaadelda jadamisi ühendatud takistuslikult käituvast komponendist R ja mahtuvuslikult käituvast komponendist C . Takistuslikul komponendil sõltub sagedusest impedantsi reaalosa:

$$Z' = R, \quad (25)$$

kus R on EKKK sisetakistus ning faasinurk $\varphi = 0$. Mahtuvuslikult käituv komponent omab sagedusest sõltuvat impedantsi imaginaarosa:

$$Z'' = \frac{1}{i\omega C}, \quad (26)$$

ning faasinurk $\varphi = -90^\circ$.

EKKK järjestikumahtuvuse saab arvutada EIS-i tulemustest kujul:

$$C_s(\omega) = \frac{1}{i\omega Z''(\omega)} \quad (27)$$

Mahtuvuse saab omakorda avaldada reaali- ja imaginaarosana:

$$C_s(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega), \quad (28)$$

kust mahtuvuse reaalosa $C'(\omega)$ on leitav kui:

$$C'(\omega) = \frac{-Z''(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2}, \quad (29)$$

ja mahtuvuse imaginaarosa $C''(\omega)$ on leitav kui:

$$C''(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2} \quad (30)$$

Madalsageduslik $C'(\omega)$ väärtus on võrdne EKKK mahtuvusega ja langeb kokku ka konstantse vooluga täis- ja tühjakslaadimise tsüklitest või CV katseandmetest arvatud mahtuvuse väärtustega. $C''(\omega)$ kirjeldab energia hajumist uuritavas süsteemis mittepöörduvate protsesside tulemusena. $C''(\omega)$ vs. sagedus f graafikutele esineb maksimum relaksatsiooni sagedusel f_R , mis määrab süsteemi ajakonstandi τ_R , mis on leitav valemiga:

$$\tau_R = \frac{1}{2\pi f_R} \quad (31)$$

Ajakonstant τ_R näitab kui palju aega kulub, et kondensaator vabastaks 50% temasse salvestatud energiast. Teine võimalus on leida ajakonstant kompleksvõimsuse graafikutelt.

EIS analüüsi andmetest on võimalik arvutada ka kompleksvõimsuse väärtused. Kompleksvõimsus S avaldub kujul:

$$S(\omega) = P(\omega) + iQ(\omega), \quad (32)$$

kus P on aktiivvõimsus ja Q reaktiivvõimsus. Aktiivvõimsuse saab avaldada kompleksmahtuvuse kaudu kujul:

$$P(\omega) = \omega C''(\omega) \left| \frac{U_o}{\sqrt{2}} \right|^2 \quad (33)$$

ja reaktiivvõimsuse kujul:

$$Q(\omega) = -\omega C'(\omega) \left| \frac{U_o}{\sqrt{2}} \right|^2 \quad (34)$$

Ideaalsel kondensaatoril puudub aktiivvõimsuse komponent, sest toimub ainult kondensaatori laadumine:

$$S(\omega) = iQ = -i\omega C \left| \frac{U_o}{\sqrt{2}} \right|^2 \quad (35)$$

Ideaalsel takistil puudub imaginaarosa kuna takisti ainult hajutab energiat:

$$S(\omega) = \frac{\left| \frac{U_o}{\sqrt{2}} \right|^2}{|Z|} \quad (36)$$

2.7.4 Konstantse võimsuse meetod

Konstantse võimsuse meetodi puhul kondensaatori tühjakslaadimisel mingis valitud potentsiaalide vahemikus muudetakse voolutugevust nii, et võimsus jääks konstantseks. Võimsus on defineeritud:

$$P = IU = \text{const.}, \quad (37)$$

kus P on võimsus, I on vool ja U on potentsiaal. Ajast sõltuv vooltugevus $I(t)$ avaldub:

$$I(t) = C \left(\frac{dU}{dt} \right) \quad (38)$$

Seega EKKK tühjakslaadimisel peab vooltugevus I kasvama, et võimsus $P = \text{const.}$ Konstantse võimsuse meetodi andmete analüüsi põhjal arvutatakse EKKK erienergia ja erivõimsus (energia ja võimsuse väärtused EKKK massi kohta) või energiatihedused ja võimsustihedused (energia ja võimsuse väärtused EKKK ruumala kohta) ning nende andmete põhjal konstrueeritakse energia E vs. võimsus P sõltuvused ehk Ragone graafikud [3,61].

3. Eksperimentaalne osa

3.1 Süsinikmaterjalide süntees ja järelaktiveerimine

Eksperimentaalse töö käigus sünteesiti esmalt HTC meetodil süsinikurikas materjal. 1 M D-(+)-glükoosi (Sigma, $\geq 99,5\%$) vesilahus suleti roostevabast terasest autoklaavi ja asetati toruahju ning hüdrotermiline karboniseerimine viidi läbi temperatuuril 260 °C 24 tunni jooksul. Seejärel süsinikurikas materjal koguti kokku, pesti korduvalt Milli-Q⁺ meetodil (Milli-Q⁺, $\kappa = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) puhastatud veega ja kuivatati vaakumkuivatuskapis.

Süsinikmaterjali saamiseks asetati süsinikurikas materjal kvartslaevukesse ja seejärel horisontaalsesse toruahju, milles seda töödeldi argooni (AGA, 99,999%) atmosfääris 800 °C juures 2 tundi. Saadud süsinikmaterjalide poorsuse suurendamiseks kasutati järelaktiveerimist süsinikdioksiidiga (AGA, puhtus 99,99%) temperatuuril 900 °C ja gaasi voolu kiirusel 50 ml min⁻¹. Erineva poorsusega süsinikmaterjalide valmistamiseks varieeriti aktiveerimise aega vahemikus 4 kuni 12 tundi. Toruahjust õhu jääkide eemaldamiseks enne aktiveerimise temperatuuri saavutamist ja süsteemi jahutamisel voolutati süsteem läbi argooniga ning kõik süsteemist väljuvad gaasid juhiti süsteemist välja läbi vesilukku.

Sünteesitud süsinikmaterjalide tähistamiseks kasutati lühendina näiteks GDAC-6h, mille esimene osa tuleneb kasutatud lähtematerjalist D-(+)-glucose derived activated carbon (GDAC) ja teine osa tuleneb kasutatud aktiveerimise ajast. Peale aktiveerimist järeltöödeldi saadud süsinikmaterjali vesinikuga (elektrolüüser, puhtus 99,9999%) temperatuuril 800 °C 2 tundi, et eemaldada aktiveerimisprotsessi jäägid ja aktiveerimise käigus materjali pinnale tekitatud hapniku funktsionaalrühmad. Aktiveerimisreaktsiooni ulatust hinnati massikao alusel:

$$x = \frac{m_C - m_{akt}}{m_C} \cdot 100\%, \quad (39)$$

kus m_C on süsiniku algne mass, m_{akt} süsiniku mass peale aktiveerimist.

3.2 Süsinikmaterjalide füüsikaliste ja elektrokeemiliste omaduste uurimismeetodid

Sünteesitud süsinikmaterjalide eripinna ja poorsuse iseloomustamiseks kasutati madaltemperatuurse lämmastiku sorptsiooni mõõtmisi. Materjalide struktuuranalüüsi uurimiseks viidi läbi röntgendifraktsiooni, Raman spektroskoopia ja skaneeriva elektronmikroskoopia mõõtmised. Elektrokeemilise analüüsi jaoks kasutati tsüklilist voltamperomeetriat, elektrokeemilist impedantsspektroskoopiat, konstantse vooluga täis- ja tühjakslaadimist ning konstantse võimsusega tühjakslaadimise meetodeid

Madaltemperatuurse lämmastiku sorptsiooni mõõtmised teostati vedela lämmastiku keemistemperatuuril ($-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$), kasutades ASAP 2020 (Micromeritics) süsteemi. Eripinna (S_{BET}), poori laiuse, mikropooride pindala (S_{mikro}), mikropooride ruumala (V_{mikro}), kogu pooriruumala (V_{tot}) arvutamiseks kasutati Brunauer-Emmett-Telleri (BET) ja t -plot teooriaid [54]. Mitmepunkti S_{BET} eripind arvutati N_2 sorptsioonanalüüsi tulemustest suhteliste rõhkude vahemikus 0,05 kuni 0,1. Kogu pooriruumala väärtused (V_{tot}) arvutati osarõhku väärtuse $p/p^0 = 0,995$ juures. Pooride suurusjaotused arvutati osarõhkude väärtuste vahemikus 4×10^{-8} kuni 0,9 kasutades kahedimensionaalset mitte-lokaalse tihedusfunktsionaali teooriat (2D-NLDFT) koos SAIEUS (adsorption integral equation using splines) mudeliga. SAIEUS-i mudel arvestab nii poori seinte energetilist heterogeensust kui ka pooride geomeetrilise kuju varieeruvust [57–59]. Sama mudelit kasutati ka eripinna S_{SAIEUS} ja pooride koguruumala V_{SAIEUS} arvutamiseks. Materjalide poorsust iseloomustavad parameetrid on toodud tabelis 1. Sünteesitud materjalide pinna struktuuri ja osakeste kuju uurimiseks kasutati FIB-SEM HeliosTM Nanolab 600 süsteemi [53].

Röntgendifraktsioonanalüüs viidi läbi $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ juures Bruker D8 difraktomeetriga (Bruker Corporation) kasutades $\text{CuK}\alpha$ kiirgust langemisnurga sammuga $0,01^{\circ}$, loendusajaga 2 sekundit ja positsioonitundlikku LynxEye detektorit. Raman spektroskoopia mõõtmised viidi läbi Renishaw inVia micro-Raman spektromeetriga, kasutades ergastusallikana Ar laserit ($\lambda = 514\text{ nm}$). D- ja G-piikide maksimumide fittimiseks kasutati Lorentzi kõverat.

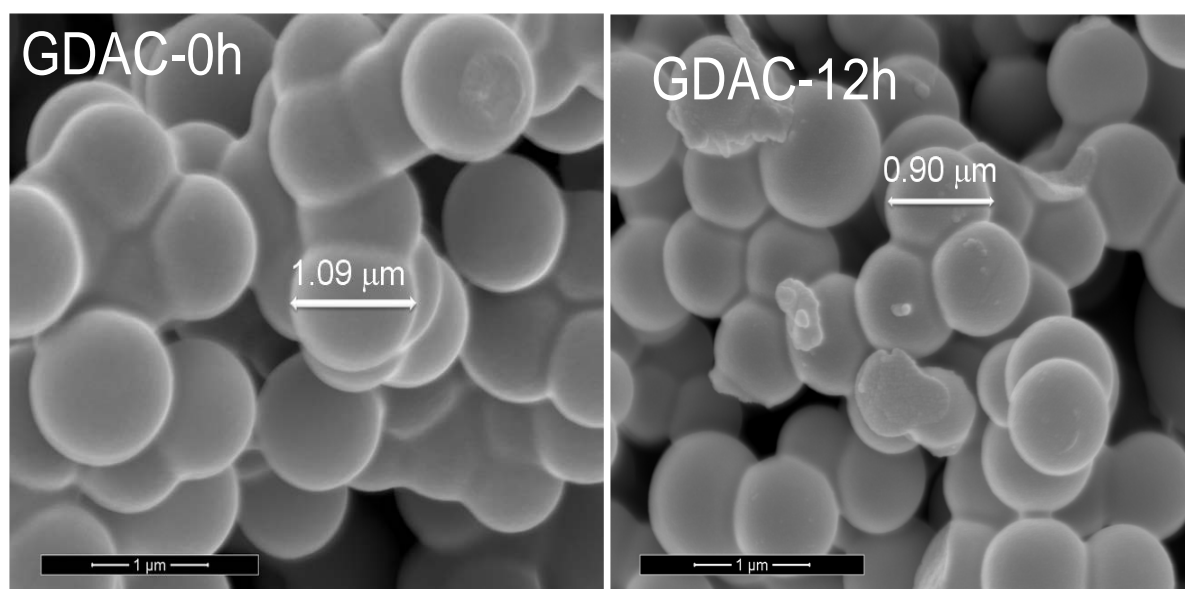
Elektroodide valmistamiseks lisati süsinikmaterjalile massi järgi 6% sideainet (polütetrafluoroetüleen (PTFE) 60%-line dispersioon vees). Segu lamineeriti ja rullpressiti (HS-160N, Hohsen Corporation, Japan) elastseks kihiks paksusega $100 \pm 5\text{ }\mu\text{m}$. Pressitud elektroodid kuivatati ja kaeti seejärel ühelt poolt puhta $3\text{ }\mu\text{m}$ paksuse Al kihiga plasma-aktiveeritud füüsikalise sadestamise meetodil. Elektrookeemilised mõõtmised teostati kaheelektroodses standardses Al testrakus (HS Test Cell, Hohsen Corporation, Japan). Rakku asetati kaks identset GDAC materjalist valmistatud elektroodi geomeetrilise pindalaga 2 cm^2 ning nende vahele $25\text{ }\mu\text{m}$ paksune separaator TF4425 (Nippon Kodoshi). Elektrolüüdina kasutati 1-etüül-3-metüülimidiasoolium tetrafluoroboraati (EMImBF_4). Katserakk pandi kokku Ar keskkonnas kuivkapis (LabMaster sp, MBraun, O_2 ja H_2O kontsentratsioonid alla 0,1 ppm). Kõik mõõtmised viidi läbi temperatuuril $20 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ kraadi. Elektrookeemiliseks karakteriseerimiseks kasutati tsüklilise voltamperomeetria, konstantse vooluga täis- ja tühjakslaadimise ning elektrookeemilise impedantspektroskoopia (ergatussignaali sagedusvahemik 1 mHz kuni 300 kHz, modulatsiooni amplituud 5 mV) meetodeid, milleks kasutati SI1287 Solartron potentsiostaati ja 1252A sageduse analüsaatorit. Konstantse

võimsusega tühjakslaadimise meetodi puhul kasutati BT2000 süsteemi (Arbin Instruments). Andmetöötluks kasutati CorrView, Zview ja MS Excel tarkvara.

4. Katsete tulemused ja analüüs

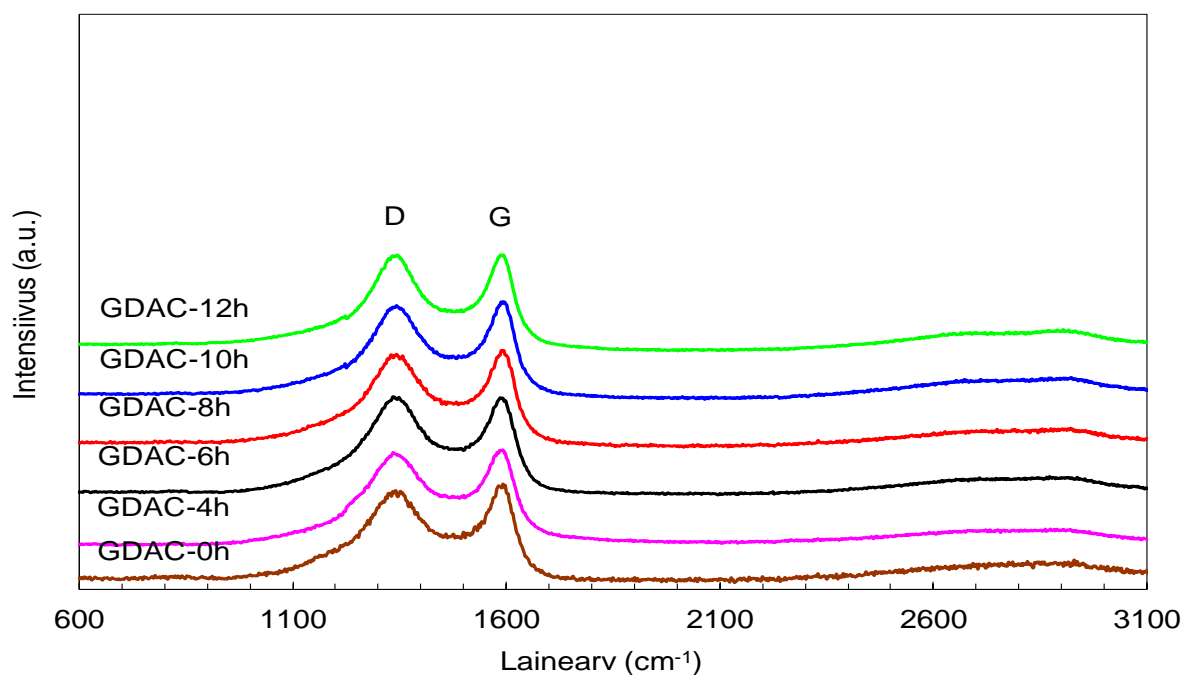
4.1 Füüsikaline karakteriseerimine

GDAC materjalide kuju, osakeste suuruse ja suurusjaotuse hindamiseks teostati SEM analüüs. SEM kujutistelt (joonis 6) on näha suhteliselt sileda pinna ja kitsa suurusjaotusega sfäärilised süsinikmaterjali osakesed. Osakeste sfääri taoline kuju säilis ka peale süsinikmaterjali töötlemist CO₂-ga 900 °C 12 tunni jooksul. Samas vähenes sfääride keskmine läbimõõt 1,09 mikromeetrilt (GDAC-0 h) 0,90 mikromeetrini (GDAC-12 h). Sfääride keskmise läbimõõdu vähenemine on tingitud süsinikuaatomite valikulisest eemaldamisest CO₂-ga töötlemise (aktiveerimise) käigus sfääride pinnalt. HTC meetodil D-glükoosist sünteesitud osakeste sfäärilise kuju püsimist ning osakeste keskmise diameetri vähenemist temperatuuril 880 °C ja aktiveerimise aegadel 5 kuni 15 h CO₂-ga on täheldanud ka Romero-Anaya jt [35].



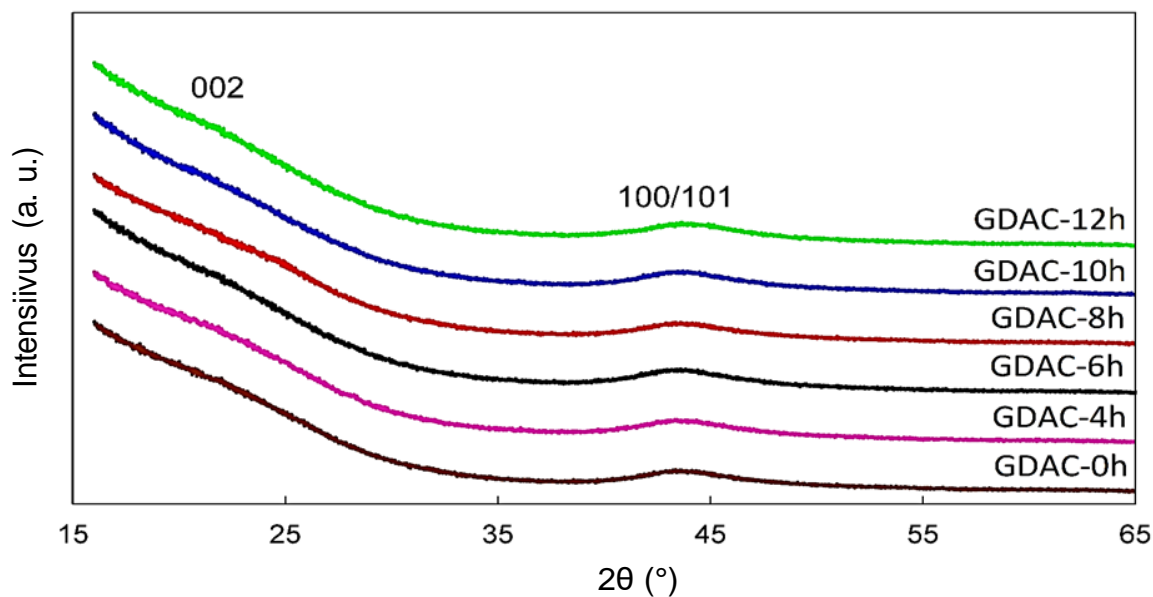
Joonis 6. Töötlemata (GDAC-0h) ja 12 tundi CO₂-ga (GDAC-12h) töödeldud GDAC materjalide SEM-i kujutised.

GDAC materjalide I järku Raman spektris esineb süsinikmaterjalidele tüüpiliselt kaks piiki (maksimumi): D-piik ~1360 cm⁻¹ ja G-piik ~1580 cm⁻¹ juures. D- ja G-piikide laiused poolel piigi kõrgusel (FWHM) ja intensiivsuste suhe (I_D/I_G) püsivad ligilähedaselt konstantsetena isegi CO₂-ga aktiveerimise pikendamisel 12 tunnini 900 °C juures, mis näitab, et, CO₂-ga aktiveerimine ei mõjuta oluliselt GDAC materjalide struktuuri. Piikide laius on tingitud GDAC materjalide ebakorrapärasest amorfsest struktuurist. Mõlema piigi asukohad ja intensiivsused ei sõltu aktiveerimise ajast.



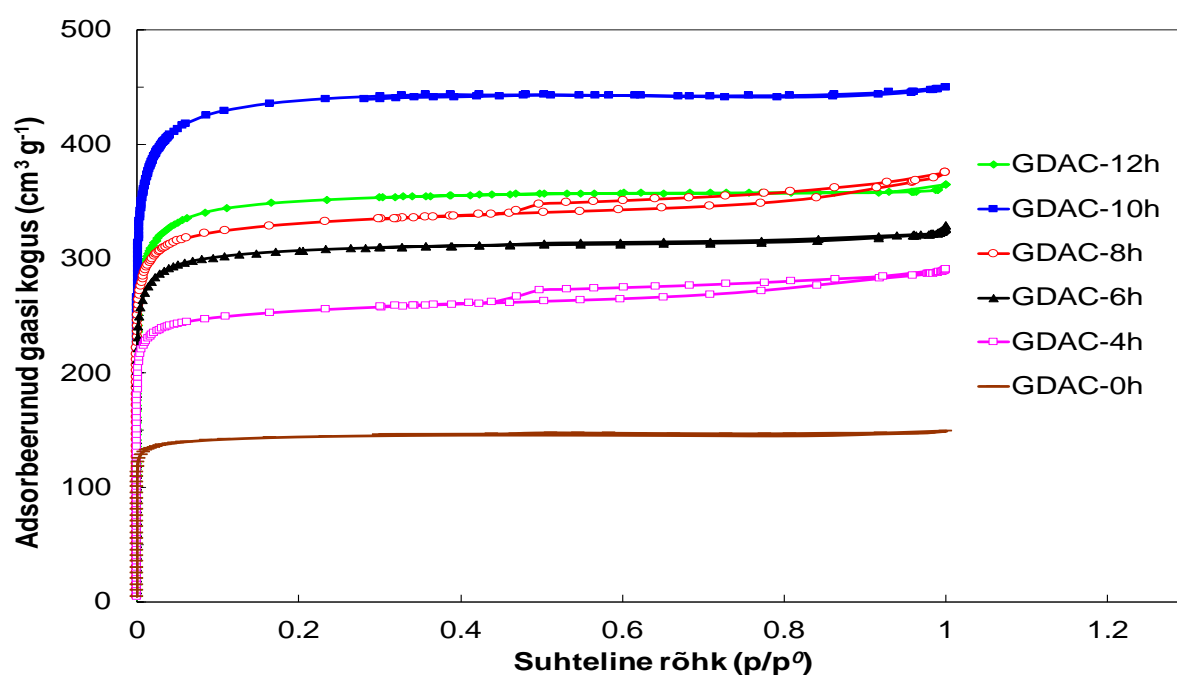
Joonis 7. GDAC materjalide Raman spektrid.

Seega nii Raman spektroskoopia kui ka XRD meetoditega tehtud analüüsid näitavad, et GDAC materjalide puhul on tegu amorfse struktuuriga süsinikmaterjalidega ja aktiveerimise mõju on struktuurile praktiliselt olematu, mis on selgitatav sellega, et reaktsioonid CO_2 -ga toimuvad peamiselt materjali osakeste pinnal, nagu on näidanud ka SEM-i kujutised.



Joonis 8. GDAC materjalide röntgendifraktogrammid.

GDAC materjalide adsorptsiooni/desorptsiooni isotermid (joonis 9) vastavad IUPAC-i klassifikatsiooni kohaselt I tüüpi isothermidele [54,56]. I tüüpi isotermid on iseloomulikud madala välise eripinnaga mikropoorsetele materjalidele, kus adsorbeeruva gaasi kogus on limiteeritud mikropooride ruumala poolt. Seejuures on aktiveerimata materjali (GDAC-0h) isotherm I(a) tüüpi, mis viitab kitsa poorisuurusjaotusega materjalile keskmise poori suurusega alla 1 nm (nii-nimetatud ultramikropoorne materjal). Kõikide aktiveeritud GDAC materjalide isotermid on I(b) tüüpi, mis viitab laiemale poorisuurusjaotusega materjalidele keskmise poori suurusega kuni 2 nm. Lisaks võib esineda ka väikeseid mesopore suurusega kuni 2,5 nanomeetrit.



Joonis 9. Poorsete GDAC materjalide madaltemperatuurse N₂ adsorptsiooni/desorptsiooni isotermid.

Vastavalt tabelis 1 ja joonisel 9 toodud katsetulemustele, adsorbeerunud N₂ ruumala suureneb (V_{tot} , V_{SAIEUS}) koos aktiveerimise aja pikendamisega 10 tunnini, millele järgneb adsorbeerunud N₂ ruumala vähenemine kui aktiveerimise aega pikendada 12 tunnini. GDAC-10h-le vastavad maksimaalsed V_{tot} ja V_{SAIEUS} väärtused on täiesti võrreldavad näiteks titaankarbiidse süsinikmaterjali (TiC-CDC-950) ja süsinikkanga vastavate väärtustega [63,64]. S_{BET} , S_{SAIEUS} , S_{mikro} ja V_{mikro} väärtused jälgivad sama trendi saavutades maksimaalse väärtuse GDAC-10h materjali korral. Tulemused on kooskõlas varem kirjanduses avaldatud

materjalidega, millede kohaselt aktiveerimine CO₂-ga suurendab nii materjalide eripinda S_{BET} ja pooride koguruumala V_{tot} kui ka laiendab poorisuurusjaotust [11].

Tabel 1 Poorsete GDAC materjalide madaltemperatuurse N₂ sorptsioonanalüüsi tulemused.

Aktiveerimise aeg (tundides)	Massi- kadu (%)	Materjali tähis	$S_{\text{SAIEUS}}/S_{\text{BET}}$ (m ² g ⁻¹)	S_{mikro} (m ² g ⁻¹)	V_{mikro} (cm ³ g ⁻¹)	$V_{\text{SAIEUS}}/V_{\text{tot}}$ (cm ³ g ⁻¹)
0	0	GDAC-0h	830/770	775	0,340	0,230/0,345
4	18	GDAC-4h	1300/895	875	0,405	0,440/0,475
6	24	GDAC-6h	1450/1075	1060	0,475	0,480/0,500
8	32	GDAC-8h	1530/1165	1120	0,500	0,550/0,575
10	41	GDAC-10h	1820/1540	1535	0,680	0,660/0,695
12	51	GDAC-12h	1540/1235	1230	0,550	0,535/0,555
N/A	N/A	TiC-CDC-950 ^a	N/A/1698	1661	0,830	N/A/0,900
N/A	N/A	Süsinikkangas ^b	N/A/1560	1450	0,690	N/A/0,920

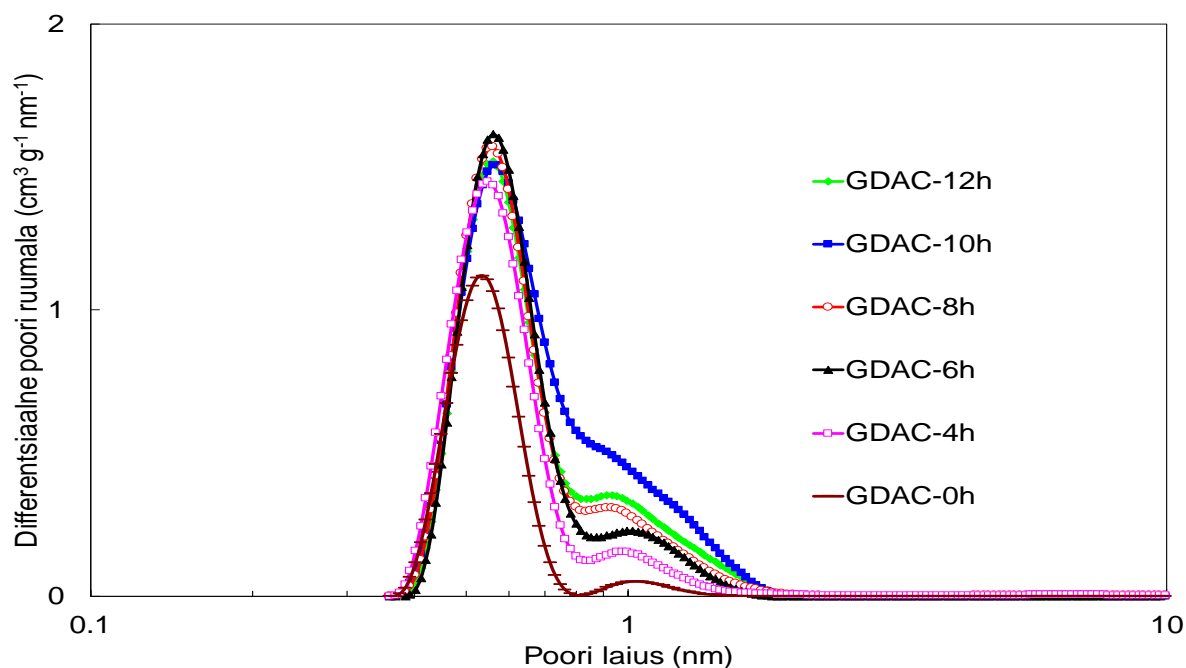
^aTiC-CDC-950 - titaankarbiidne süsinikmaterjal [64], ^bsüsinikkangas [63]. TiC-CDC-950 ja süsinikkanga madaltemperatuurse N₂ sorptsiooni andmed on toodud võrdluseks. N/A – andmed pole teada.

Järelaktiveeritud süsinikmaterjalide korral ilmnas selge korrelatsioon järelaktiveerimise aja, massikao ja materjali poorsust iseloomustavate parameetrite vahel. Väikseimad eripinna ($S_{\text{SAIEUS}}/S_{\text{BET}} = 830/770 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ja kogu pooriruumala ($V_{\text{SAIEUS}}/V_{\text{tot}} = 0,230/0,345 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) väärtused mõõdeti eeldatult aktiveerimata materjali GDAC-0h korral. Vastavalt tabelis 1 toodud andmetele on näha, et aktiveerimise aja pikendamisel ja massikao suurenemisel kasvas materjalide poorides adsorbeerunud N₂ kogus (V_{SAIEUS} ja V_{tot}), saavutades maksimaalse väärtuse GDAC-10h puhul ($V_{\text{SAIEUS}}/V_{\text{tot}} = 0,660/0,696 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

Pooride suurusjaotuste võrdlemisel (joonis 10) on näha, et kõigi materjalide, väljaarvatud GDAC-10h puhul, esineb kaks maksimumi. Esimene maksimum vastab ultramikropooridele läbimõõduga $d \sim 0,6 \text{ nm}$, teine maksimum mikropooridele läbimõõduga $d \sim 1,0 \text{ nm}$ [56]. Esimese maksimumi kõrgus ei sõltu oluliselt aktiveerimise ajast ja ainult

aktiveerimata materjali korral on maksimumi kõrgus märgatavalt madalam kui ülejäänud proovidel, mis viitab madalamale mikropooride ruumalale V_{mikro} .

Teise maksimumi kuju ja kõrgus sõltub oluliselt aktiveerimise ajast. Teise maksimumi kõrgus kasvab aktiveerimise aja pikenedes kuni 10 tunnini. Aktiveerimise aja edasisel pikendamisel toimub teise maksimumi kõrguse märgatav vähenemine, mis viitab pooride koguruumala $V_{\text{tot}}/V_{\text{SAIEUS}}$ vähenemisele. N_2 sorptsiooni mõõtmiste ja materjalide pooride suurusjaotuste analüüsist järeldub, et optimaalne GDAC materjalide aktiveerimise aeg CO_2 -ga $900\text{ }^{\circ}C$ on 10 tundi. Aktiveerimise aja pikendamine 12 tunnini viib optimaalse ultramikro-mikro-mesopoorse struktuuri kadumiseni ja kõigi materjali poorsust iseloomustavate parameetrite väärtuste vähenemiseni (tabel 1).



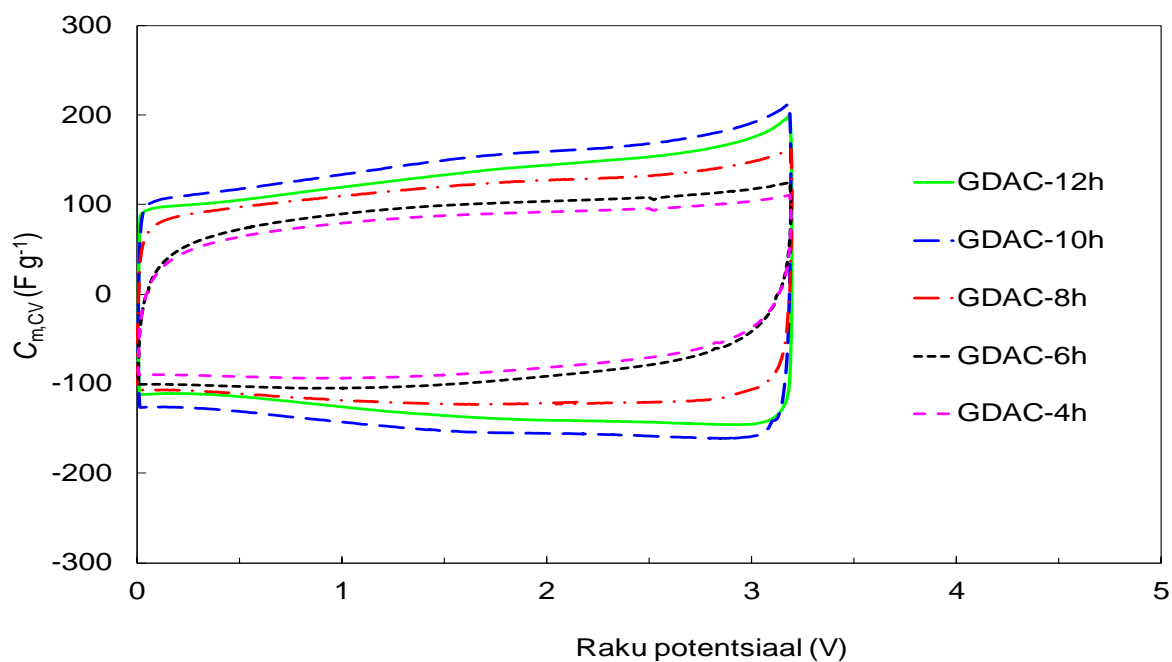
Joonis 10. Poorsete GDAC materjalide madaltemperatuursest N_2 sorptsioonianalüüsi tulemustest arvutatud poorisuurjaotused kasutades 2D-NLDFT SAIEUS-e mudelit.

4.2 Elektrokeemiliste mõõtmiste analüüs

4.2.1 Tsüklilise voltamperomeetria andmete analüüs

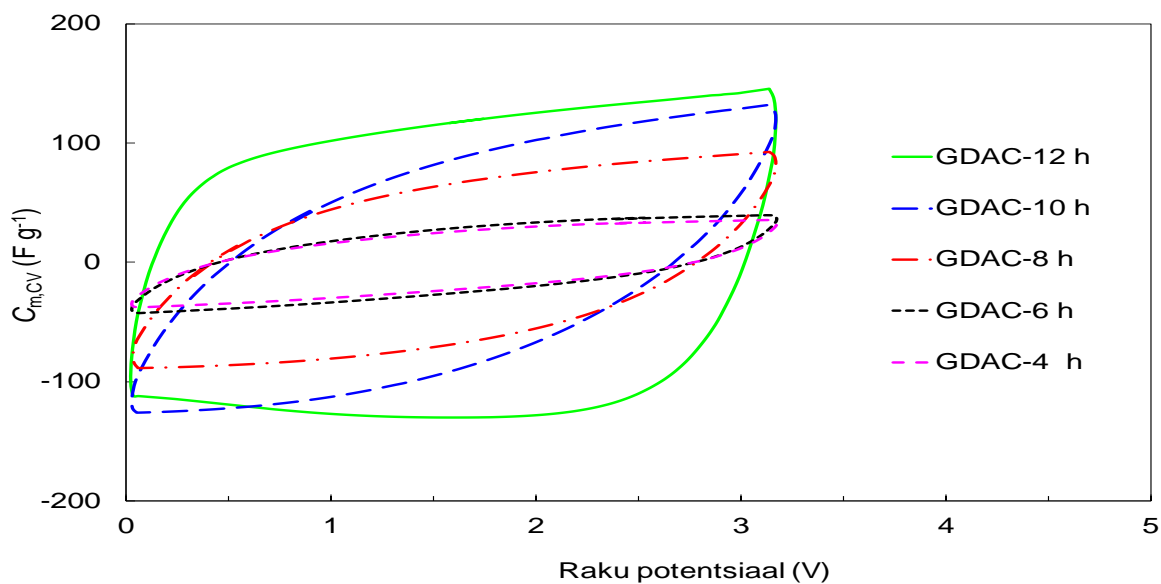
Erimahtuvuse $C_{m,CV}$ ($F\text{ g}^{-1}$) vs. raku potentsiaal (U) sõltuvused (joonis 11) näitavad, et EKKK elektrokeemilised parameetrid sõltuvad oluliselt GDAC materjali aktiveerimise ajast. Kõikide vahemikus 8 kuni 12 tundi järelaktiveeritud materjalide tsüklilised voltamperogrammid on peaaegu ristkülikukujulised ja sümmeetrilised mahtuvuse (voolu)

nulljoone suhtes kuni laotuskiirusteni $\nu \leq 100 \text{ mV s}^{-1}$ ja raku potentsiaalini $U \leq 3,2 \text{ V}$. Vastavalt 4 ja 6 tundi aktiveeritud materjalidest (GDAC-4h ja GDAC-6h) valmistatud elektrodide kasutamisel on tsükliliste voltamperogrammide kuju veidi moondunud potentsiaali ümberlülituse piirkonnas laotuskiirusel $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, mis on tingitud nende materjalide madalamatest eripinna ($S_{\text{SAIEUS}}/S_{\text{BET}}$) ja pooride koguruumala ($V_{\text{SAIEUS}}/V_{\text{tot}}$) väärtustest (tabel 1).

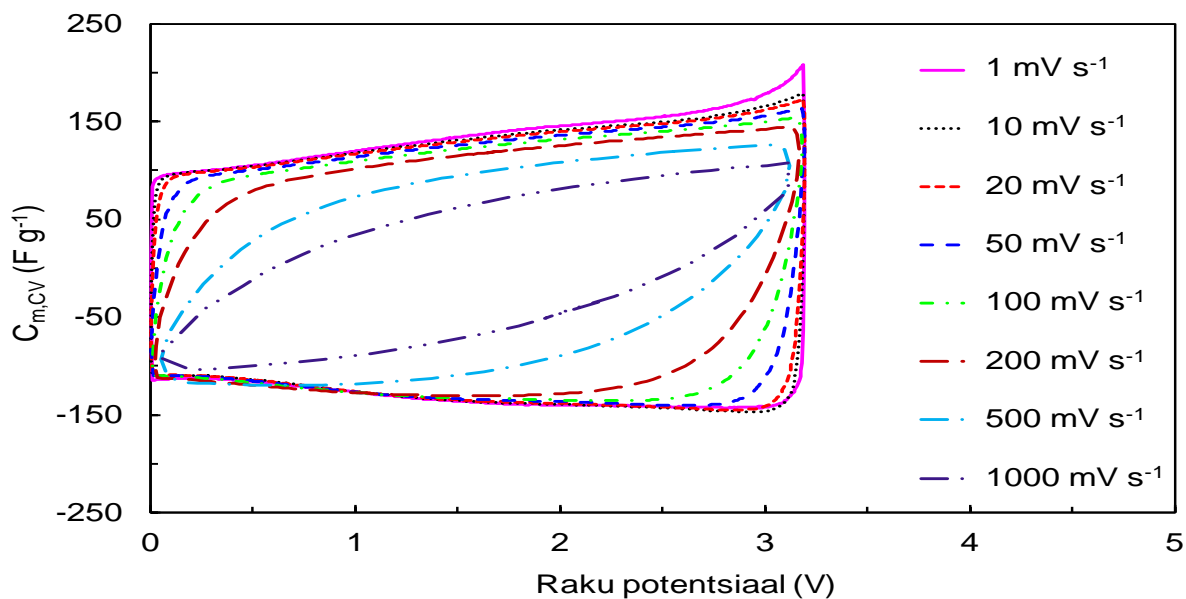


Joonis 11. Poorsetel GDAC materjalidel põhinevate EKKK-de mahtuvus (F g^{-1}) vs. katseraku potentsiaali (V) sõltuvused (tsüklilised voltamperogrammide) EMImBF₄ elektrolüüdis potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

Suurendades laotuskiiruseid ν üle 100 mV s^{-1} (joonis 12, joonis 13), hakkavad voltamperogrammide potentsiaali ümberlülituse piirkonnas märgatavalt moonduma ja toimub EKKK mahtuvuste kiire vähenemine. Kõige mikropoorsematel materjalidel GDAC-4h ja GDAC-6h baseeruvad EKKK-d säilitavad 20 mV s^{-1} juures umbes 60% oma esialgsest mahtuvusest, aga ainult 10% laotuskiirusel 1000 mV s^{-1} juures (joonis 14). Aktiveerimisaja pikendamisel 8 ja 10 tunnini säilitavad EKKK-d kuni 60% oma mahtuvusest laotuskiiruse 200 mV s^{-1} juures (joonis 14).



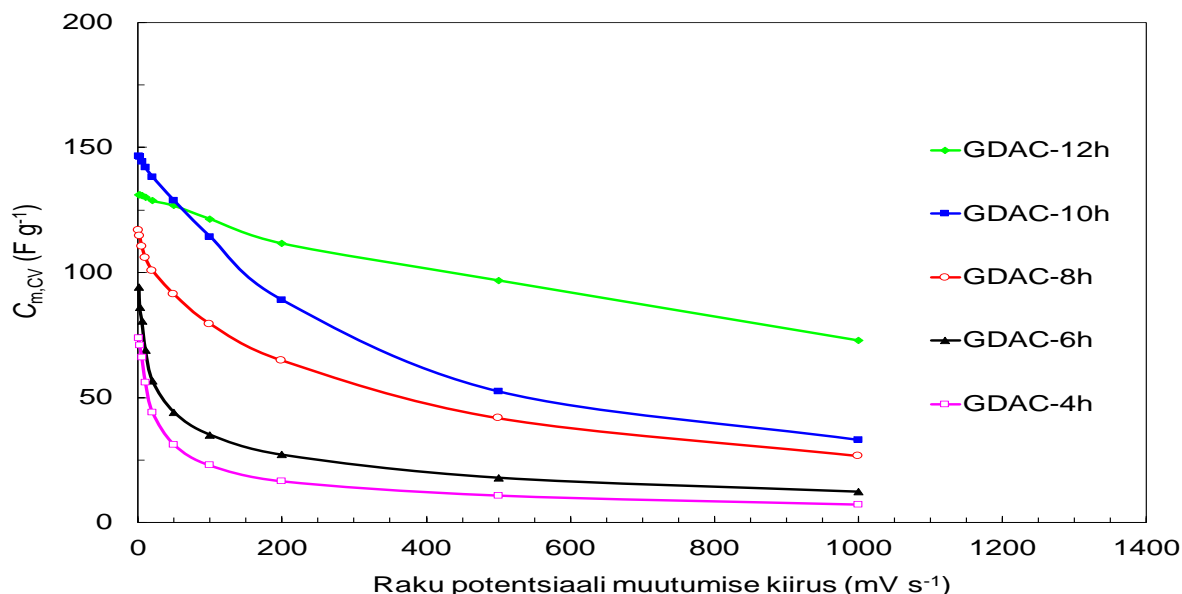
Joonis 12. Poorsetel GDAC materjalidel põhinevate EKKK-de mahtuvus (F g^{-1}) vs. katseraku potentsiaali (V) sõltuvused (voltamperogrammid) potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$.



Joonis 13. Poorsel GDAC-12h materjalil põhineva EKKK mahtuvus (F g^{-1}) vs. katseraku potentsiaali (V) sõltuvused (voltamperogrammid) potentsiaali laotuskiiruste ν vahemikus 1 kuni 1000 mV s^{-1} .

Parimat võimsustihedust demonstreerib GDAC-12h materjalidel baseeruv EKKK, mis säilitab ligikaudu 50% oma esialgsest mahtuvusest isegi laotuskiirusel 1000 mV s^{-1} (joonis 14). GDAC-12h materjalist valmistatud elektroodide korral säilib tsükliliste voltamperogrammide sümmeetriline kuju kuni laotuskiiruseni $\nu \leq 500 \text{ mV s}^{-1}$ (joonis 13), mis on põhjustatud

massitranspordi takistuse vähenemisest seoses poorisuurusjaotuse lainemise, keskmise poorisuuruse suurenemisega ja on tõenäoliselt seotud ka pinna kareduse ja pooride looklevuse vähenemisega.

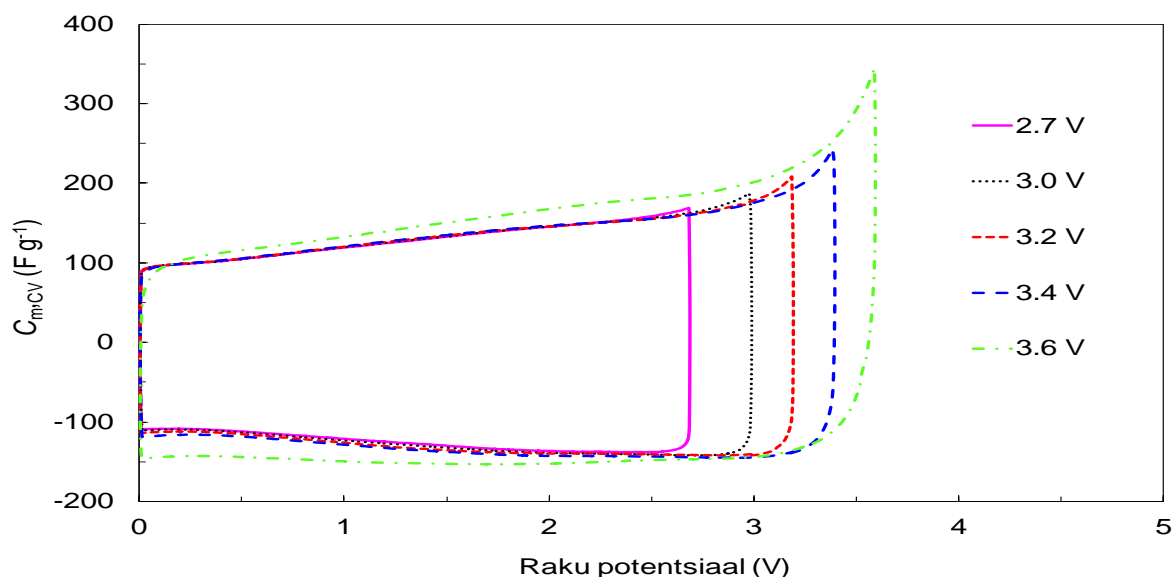


Joonis 14. Tsüklilise voltamperomeetria andmetest arvutatud GDAC materjalidel põhinevate EKKK-de erimahtuvuste $C_{m,CV}$ sõltuvus potentsiaali laotuskiirusest EMImBF₄ elektrolüüdis.

Potentsiaalide alas $U \leq 3,2$ V toimub mahtuvuste kasv $C_{m,CV}$, kui aktiveerimise aega pikendada, väljaarvatud GDAC-12h korral, mis on korrelatsioonis kasutatud materjalide poorsuse karakteristikutega. Maksimaalne mahtuvus $C_{m,CV} = 146 \text{ F g}^{-1}$ arvutati GDAC-10h puhul laotuskiirusel $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ ja raku potentsiaali U vahemikus 0 kuni 3,2 V (joonis 11, tabel 2). Kõrgematel rakupotentsiaalidel kui 3,2 V hakkavad $C_{m,CV}$ väärtused suurenema, mis võib olla põhjustatud süsteemis sisalduva vee jääkide elektrokeemilisest redutseerumisest, süsiniku pinnal olevate funktsionaalsete hapnikurühmade oksüdeerumisest või ka BF₄⁻ anioonide redutseerumisest negatiivsel elektroodil (joonis 15).

Tsüklilise voltamperomeetria mõõtmistest välja arvutatud mahtuvuse väärtused korreleeruvad madaltemperatuurse N₂ sorptsiooni mõõtmiste tulemustega ja näitavad, et pikemad aktiveerimise ajad CO₂-ga võimaldavad suurendada materjalide eripinda S_{BET}/S_{SAIEUS} , pooride ruumala V_{tot}/V_{SAIEUS} ja seeläbi suurendada nendes süsteemides salvestatava elektrienergia hulka. Samas vähendab aktiveerimise aja pikendamine GDAC materjalide poorses struktuuris elektrolüüdi massiülekanne takistust ja võimaldab EKKK täis- ja

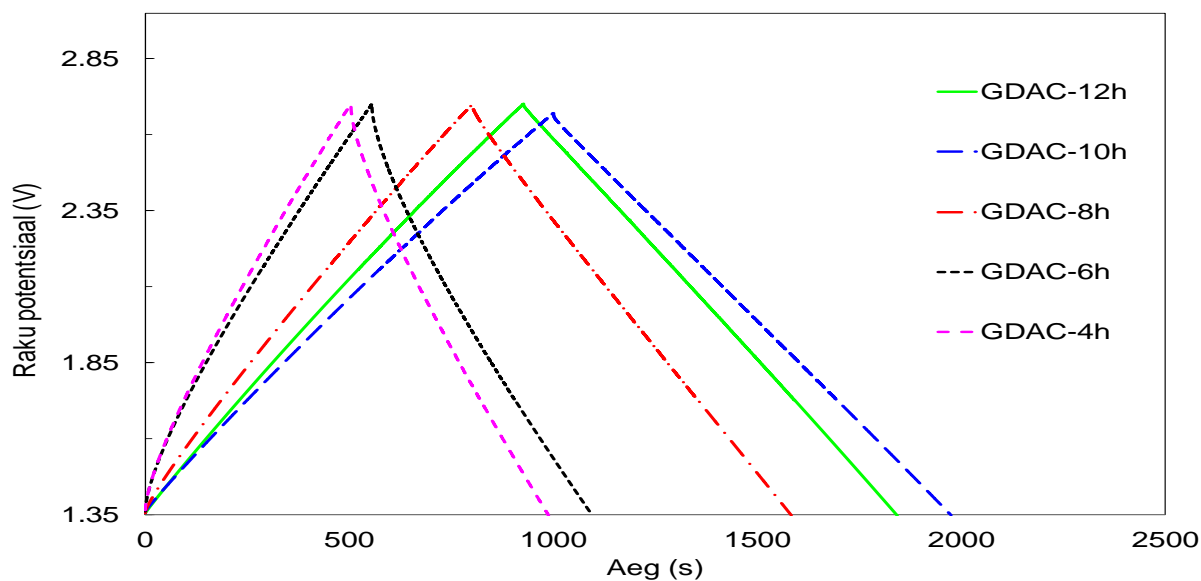
tühjakslaadimisel kasutada kõrgeid laotuskiiruseid ning seeläbi saavutada suuremaid võimsustihedusi.



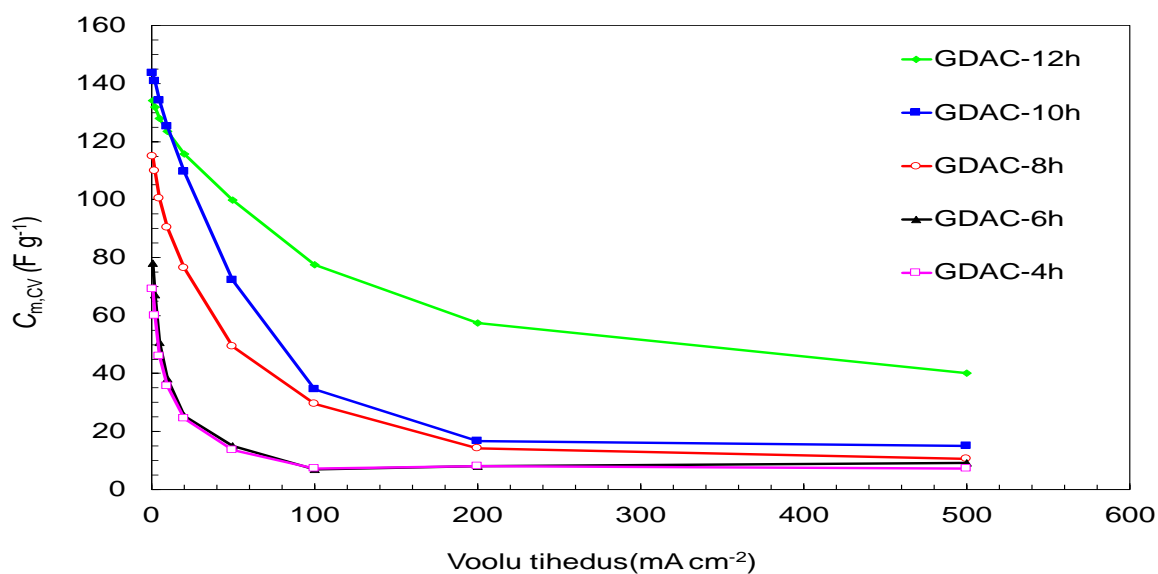
Joonis 15. Poorsel GDAC-12h materjalil põhineva EKKK mahtuvus (F g^{-1}) vs. katseraku potentsiaali (V) sõltuvused (voltamperogrammid) katseraku potentsiaalide vahemikus 2,7 V kuni 3,6 V potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

4.2.2 Konstantse voolu meetodi tulemuste analüüs

Erinevatel süsinikmaterjalidel baseeruvaid EKKK-sid testiti konstantse vooluga täis- ja tühjakslaadimise režiimides voolutihedustel 1 kuni 500 mA cm^{-2} ja raku potentsiaalide vahemikus 1,35 V kuni 2,7 V (joonis 16, joonis 17). Mahtuvused $C_{m,CC}$ (F g^{-1}) on arvutatud kolmandast tsüklist. Täis- ja tühjakslaadimise kõverad (joonis 16) on peaaegu lineaarsed GDAC-8h, GDAC-10h ja GDAC-12h materjalide korral, demonstreerides väga head elektrokeemilist stabiilsust ja madalaid kadusid EKKK-te täis- ja tühjakslaadimise käigus. GDAC-4h ja GDAC-6h puhul kalduvad mõõdetud kõverad rohkem lineaarsusest kõrvale, mis on tingitud nende madalamast keskmisest poori läbimõõdust, eripinnast ja pooride koguruumalast. Pikim täis- ja tühjakslaadimise aeg mõõdeti GDAC-10h materjalidega kokkupandud EKKK puhul ja mahtuvuseks arvutati $C_{m,CC} = 144 \text{ F g}^{-1}$ (joonis 16, joonis 17), mis on heas kooskõlas tsüklilise voltamperomeetria mõõtmistest leitud tulemustega.



Joonis 16. Poorsetel GDAC materjalidel põhinevate EKKK-de konstantse voolutugevusega täis-/tühjakslaadimise graafikud voolutihedusel $j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ EMImBF₄ elektrolüüdis.

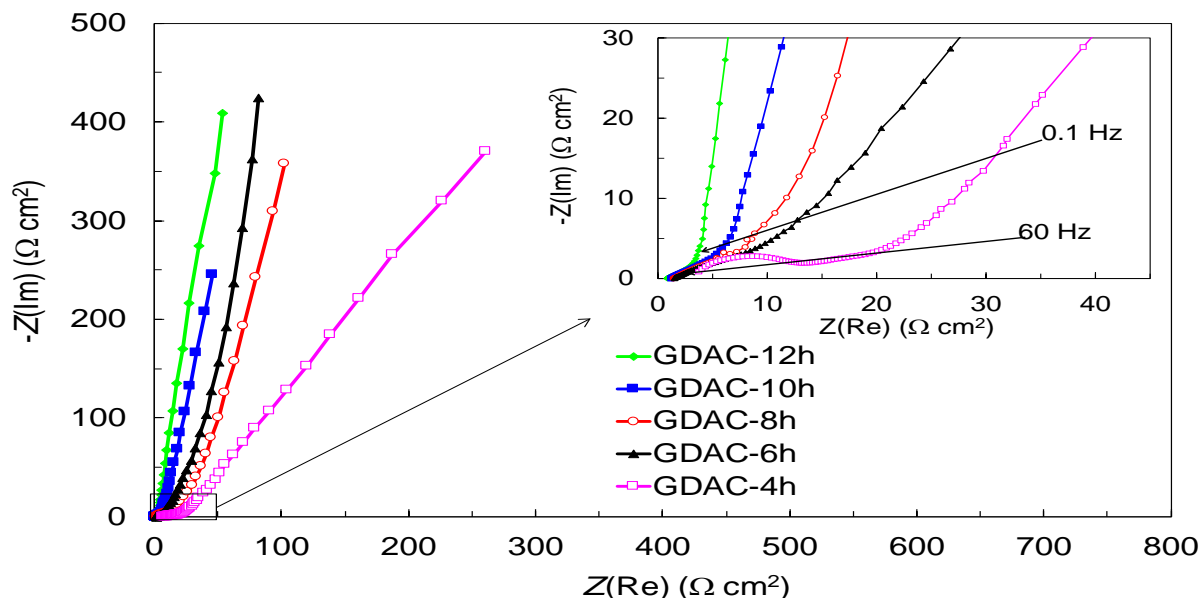


Joonis 17. Poorsetel GDAC materjalidel põhinevate EKKK-de konstantse voolutugevusega täis-/tühjakslaadimise andmetest arvatud mahtuvuste ($C_{m,CC}$) sõltuvus voolutiheduste väärtustest EMImBF₄ elektrolüüdis.

4.2.3 Elektrokeemilise impedantsspektroskoopia andmete analüüs

EKKK-de Nyquisti ($Z(\text{Im})$, $Z(\text{Re})$) sõltuvused (joonis 18) on mõõdetud vahelduvvoolu sageduste vahemikus 1 mHz kuni 300 kHz fikseeritud raku potentsiaalidel 0 kuni 3,2 V. Nyquisti sõltuvuste kuju sõltub märgatavalt mikropoorsete GDAC materjalide poorsuse

parameetritest, kuid ei sõltu peaaegu üldse rakupotentsiaalist U kui $U \leq 3,2$ V (joonis 18, joonis 19). Nyquisti sõltuvuste kuju sõltumatus rakupotentsiaalist U näitab, et elektroodide polariseerimisel ei toimu kiireid laenguülekande protsesse.

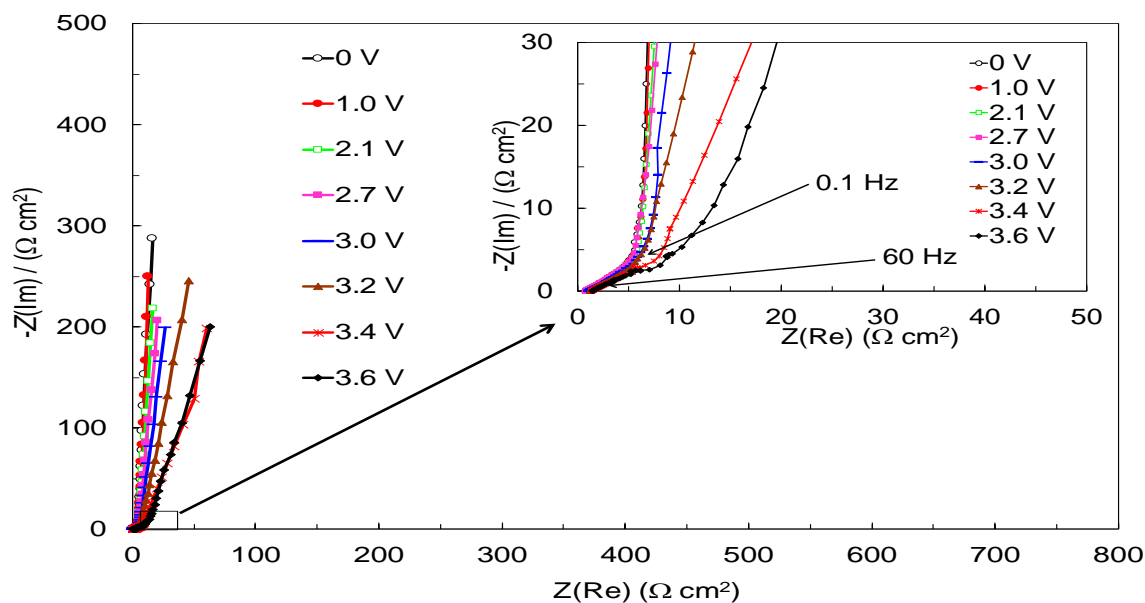


Joonis 18. Poorsetel GDAC materjalidel põhinevate EKKK-de Nyquisti kõverad EMImBF₄ elektrolüüdis mõõdetuna raku potentsiaalil $U = 3,2$ V.

Impedantsspektroskoopia tulemusena mõõdetud Nyquisti sõltuvused koosnevad peamiselt kolmest alast (joonis 18): 1) kõrgematel sagedustel kui 300 Hz esineb väga väike poolkaar, mille kuju sõltub ionide adsorptsiooni kineetikast mikropoorsel elektroodil ja materjali järjestiktakistusest, elektrolüüdi ionide massiülekanne takistusest elektroodis ja separaatoris, elektrolüüdi juhtivusest, laenguülekande takistusest süsiniku struktuuri sees; 2) väga selgelt ilmnev lineaarne ala tõusunurgaga $\varphi \sim -45^\circ$ nn „poorne ala“ sageduste vahemikus $1 < f < 300$ Hz, mis on seotud elektrolüüdi massiülekanne protsessiga mikropoorses süsinikmaterjalis; 3) madalsageduslik ala tõusunurgaga $\varphi \leq -85^\circ$ GDAC-8h, GDAC-10h ja GDAC-12h materjalide korral, mis vastab ligilähedaselt ideaalsele mahtuvuslikule käitumisele ja on seotud elektrolüüdi ionide adsorptsiooniga elektrilises kaksikkihilis EKKK-de korral.

Kõrgsageduslik poolkaar 300 Hz-ist kõrgematel sagedustel on kõige ilmsem GDAC-4h ja GDAC-6h materjalidest valmistatud elektroodide kasutamisel. See näitab, et süsinikmaterjali poorisuurusjaotus mõjutab oluliselt elektrolüüdi takistust elektroodi poorides. Jooniselt on näha, et nn „poorse ala“ ($\varphi \sim -45^\circ$) pikkus Nyquisti sõltuvustel sõltub märgatavalt GDAC materjalide aktiveerimise tingimustest ehk materjalide ultramikropoorsusest, mikropoorsusest

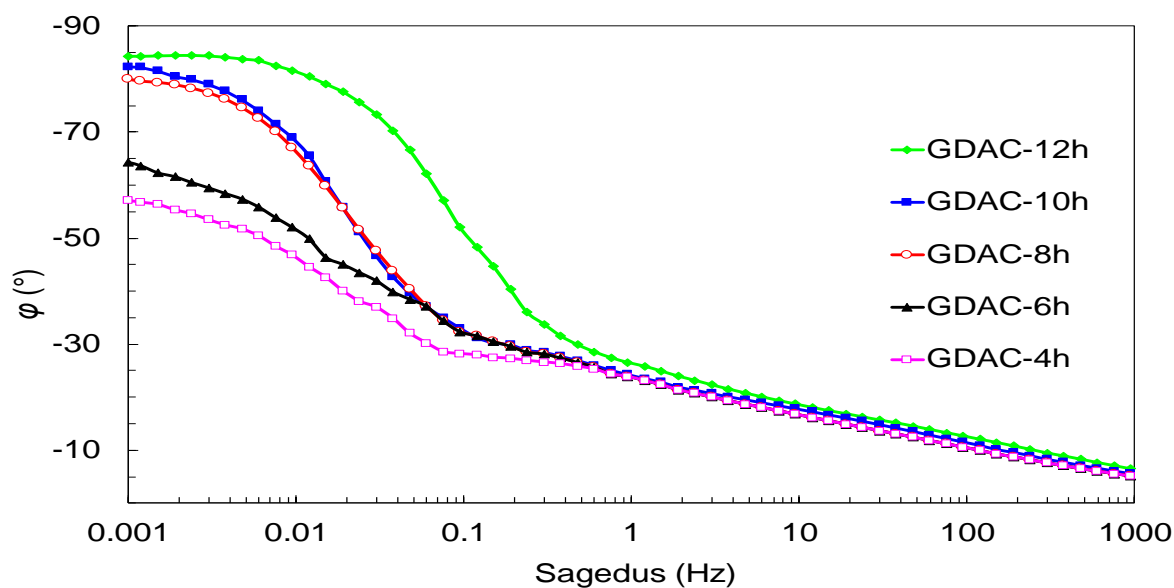
ja pooride looklevusest. Ala pikenemine lühema aktiveerimisajaga materjalide korral viitab suurenenud ionide massiülekanne takistusele ultramikropoorides või mikropoorides. Aktiveerimise aja pikendamine viib ala lühenemisele ehk ionide massiülekanne takistuse vähenemisele poorides, mis on heas kooskõlas tsüklilise voltamperomeetria ja täis-/tühjakslaadimise meetodite tulemustega.



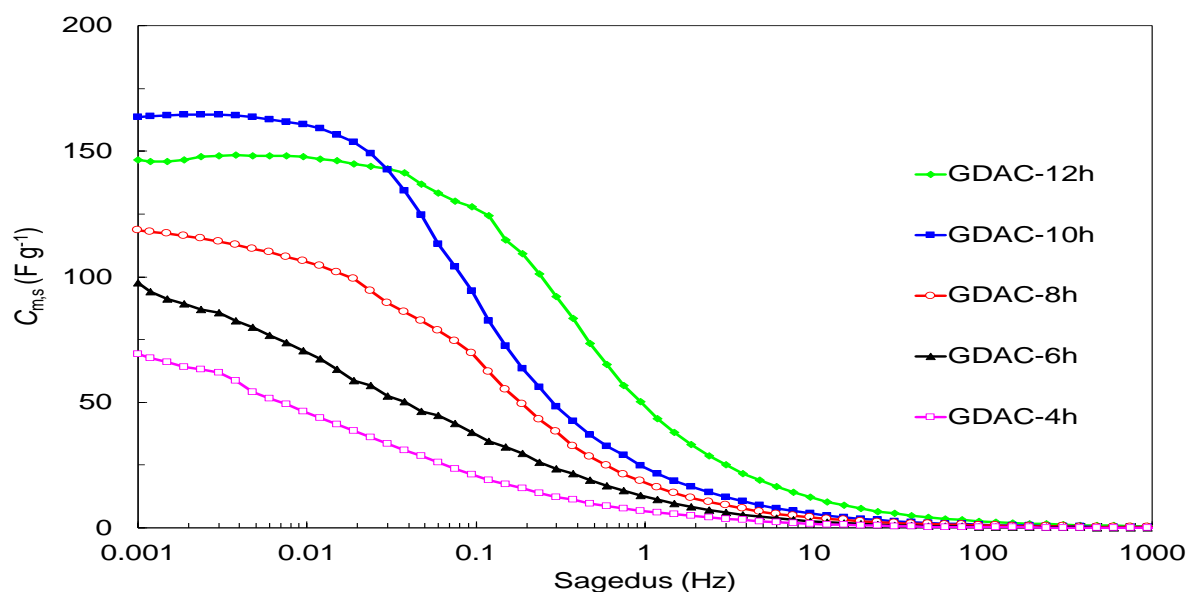
Joonis 19. Poorsel GDAC-12h materjalil põhineva Nyquisti graafikud katseraku potentsiaalide vahemikus 0 V kuni 3,6 V.

Bode sõltuvustelt (φ , $\log(f)$, joonis 20) on näha, et GDAC-8h, GDAC-10h ja GDAC-12h materjalide kasutamisel elektroodidena lähenevad faasinurga φ väärtused $\varphi \leq -85^\circ$ -le. Kõige väiksem faasinurga φ väärtus ($\varphi \sim -85^\circ$) saavutati ehk kõige ideaalsemat mahtuvusliku käitumist demonstreeris EKKK süsteem, mille korral valmistati elektroodid GDAC-12h materjalist. Tulemused on selgitatavad GDAC-12h materjali kõige pikema aktiveerimisajaga ja kõige väiksema ultramikropooride osakaaluga, mille tulemusena on GDAC-12h materjalis kõige väiksem elektrolüüdi massiülekanne takistus ning kõige kiirem ionide adsorptsiooniprotsess süsinikmaterjali pooridesse.

Kõige kõrgem faasinurga φ väärtus mõõdeti GDAC-4h materjali kasutamisel ($\varphi \sim -57^\circ$), mis näitab seda, et ionide adsorptsioon elektroodi pooridesse ei olnud lõppenud isegi mitte väga madalal sagedusel $f = 1$ mHz.



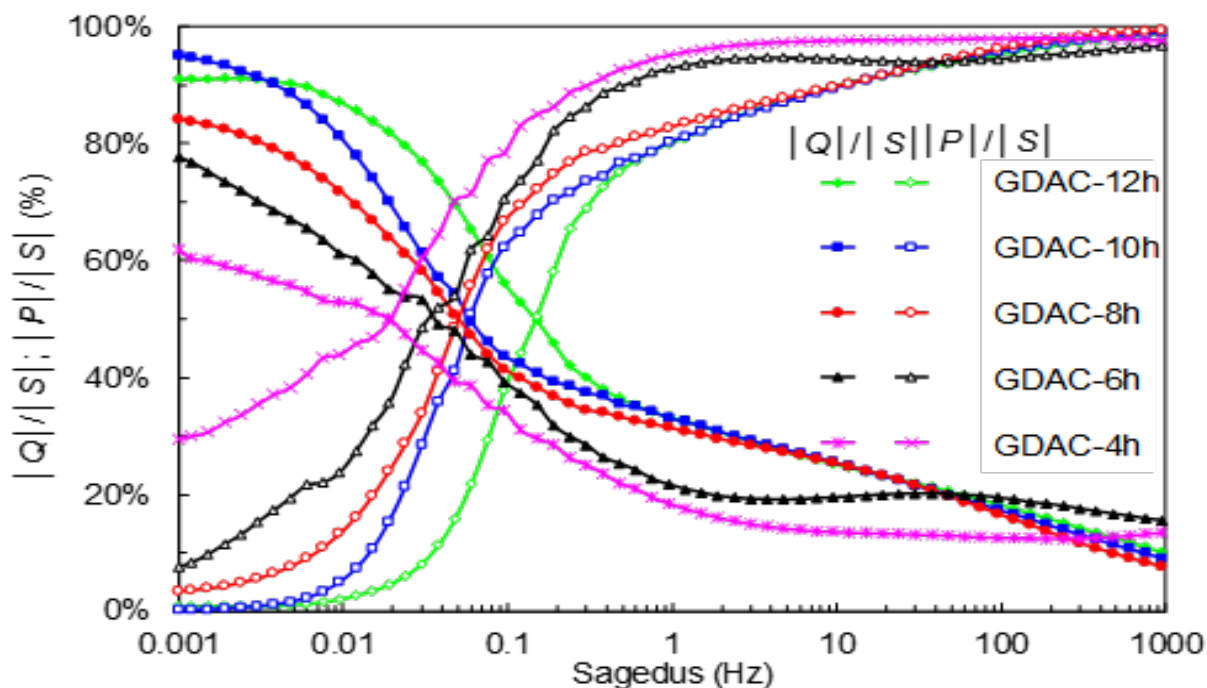
Joonis 20. Poorsetel GDAC materjalidel põhinevate EKKK-de faasinurga ϕ sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest raku potentsiaalil $U = 3,2$ V EMImBF₄ elektrolüüdis.



Joonis 21. Poorsetel GDAC materjalidel põhinevate EKKK-de järjestikmahtuvuste $C_{m,s}$ sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest raku potentsiaalil $U = 3,2$ V EMImBF₄ elektrolüüdis.

Järjestikmahtuvuste $C_{m,s}$ väärtused sagedusel $f = 1$ mHz (joonis 21 ja tabel 2) on heas kooskõlas tsüklilise voltamperomeetria ja konstantse vooluga täis-/tühjakslaadimise meetodite analüüsi tulemustest arvatatud mahtuvuste väärtustega. Impedantsspektroskoopia analüüsi tulemustest arvatatud mõnevõrra kõrgemad $C_{m,s}$ väärtused viitavad asjaolule, et ionide füüsikaline adsorptsioon ja elektrilise kaksikkihi moodustumine süsinik|RTIL piirpinnal on

ultramikro-mikropoorsetes GDAC materjalidest valmistatud elektroodides suhteliselt aeglane protsess, mistõttu on elektrokeemilist raku pidevalt tsükleerivatest analüüsimetoditest arvatud mahtuvused mõnevõrra madalamad.



Joonis 22. Normaliseeritud reaktiivvõimsuse $|Q|/|S|$ ja aktiivvõimsuse $|P|/|S|$ sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest GDAC materjalidest elektroodidel põhinevate EKKK-de jaoks EMImBF₄ elektrolüüdis raku potentsiaalil $U = 3,2$ V.

Karakteristlikku ajakonstandi τ_R ($\tau_R = (2\pi f_R)^{-1}$, τ_R on ajavahemik, mille jooksul tühjakslaadimise käigus on EKKK võimeline vabastama 50% salvestatud madalsageduslikust mahtuvusest ehk salvestatud energiast) väärtuste määramiseks konstrueeriti ka komplekse võimsuse sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest (joonis 22). Erinevatest GDAC materjalidest valmistatud elektroodidega EKKK-de kompleksvõimsuse kõverate sõltuvuste võrdlusest on märgata elektroodi materjalide omaduste, seega ka aktiveerimise aja tugevat mõju τ_R väärtustele. τ_R väärtused vähenevad koos GDAC materjalide aktiveerimise aja pikendamisega, see tähendab koos keskmise poori suuruse suurenemisega, pinna kareduse (pinna energeetilise heterogeensuse) vähenemisega, pooride looklevuse ja ionide massiülekanne (difusiooni ja migratsiooni) takistuste vähenemisega poorides. Parima GDAC materjali GDAC-12h karakteristlikku ajakonstandi τ_R väärtus ($\tau_R = 1,1$ s) EMImBF₄ elektrolüüdis on lühem ka TiC-CDC-950 ($\tau_R = 1,76$ s) ja süsinikkanga ($\tau_R = 20$ s) vastavatest väärtustest EMImBF₄

elektrolüüdis, mis näitab GDAC-12h materjali sobivust suure võimsustihedusega kondensaatorite elektroodimaterjaliks.

Tabel 2. Poorsetel GDAC materjalidel põhinevate EKKK-de mahtuvused ühe elektroodi massi kohta, arvutatud elektrokeemiliste mõõtmiste tulemustest.

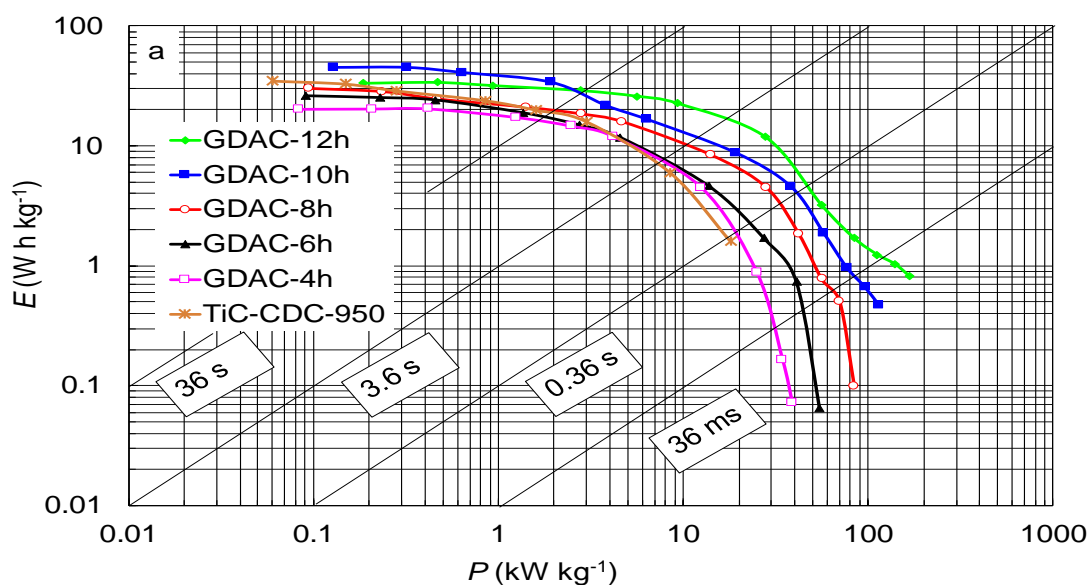
Materjali	$C_{m,CV}$	$C_{m,CC}$	$C_{m,s}$	τ_R
nimetus	(F g ⁻¹)	(F g ⁻¹)	(F g ⁻¹)	(s)
GDAC-4h	74	69	69	8.3
GDAC-6h	94	78	97	4.5
GDAC-8h	117	115	118	3.2
GDAC-10h	147	144	158	2.7
GDAC-12h	131	134	146	1.1
C(TiC)-950 [64]	119	N/A	129	1.76
Süsinikkangas [63]	N/A	N/A	63	12

$C_{m,CV}$ - CV kõveratest arvutatud mahtuvuse väärtused vastavalt valemile 19 elektrokeemilise raku potentsiaalide vahemikus 0 kuni 3,0 V, $C_{m,CC}$ – konstantse vooluga täis/tühjakslaadimise kõveratest vastavalt valemile 21 elektrokeemilise raku potentsiaalide vahemikus 1,35 kuni 2,7 V arvutatud mahtuvused. $C_{m,s}$ – elektrokeemilise impedantsspektroskoopia andmetest $U = 3,2$ V ja vahelduvvoolu sageduse $f = 1$ mHz juures arvutatud järjestikumahtuvuse väärtused. τ_R - karakteristlik ajakonstant, mis on arvutatud kompleksvõimsuse kõveratelt tingimusel $|Q|/|S| = |P|/|S|$ ja raku potentsiaalil $U = 3,2$ V (joonis 20).

4.4.4 Konstantse võimsuse meetodi andmete analüüs

Energia- vs. võimsustiheduse sõltuvused (Ragone kõverad, joonised 23a ja 23b [2,3]) on arvutatud konstantse võimsusega tühjakslaadimise testidest EKKK raku potentsiaalide vahemikus 3,0 V kuni 1,5 V, võttes arvesse elektroodide kogumassi (elektroodi materjali mass koos voolukollektori ja sideaine massiga) või elektroodide koguruumala. Sünteesitud GDAC materjalidest valmistatud elektroodidega EKKK-de Ragone kõverad (joonis 23a) näitavad, et energia- ja võimsustihedused sõltuvad märgatavalt aktiveerimise tingimustest, see tähendab materjalide eripinnast, poori ruumalast, ultramikro-mikropoorsusest, pooride looklevusest jne.

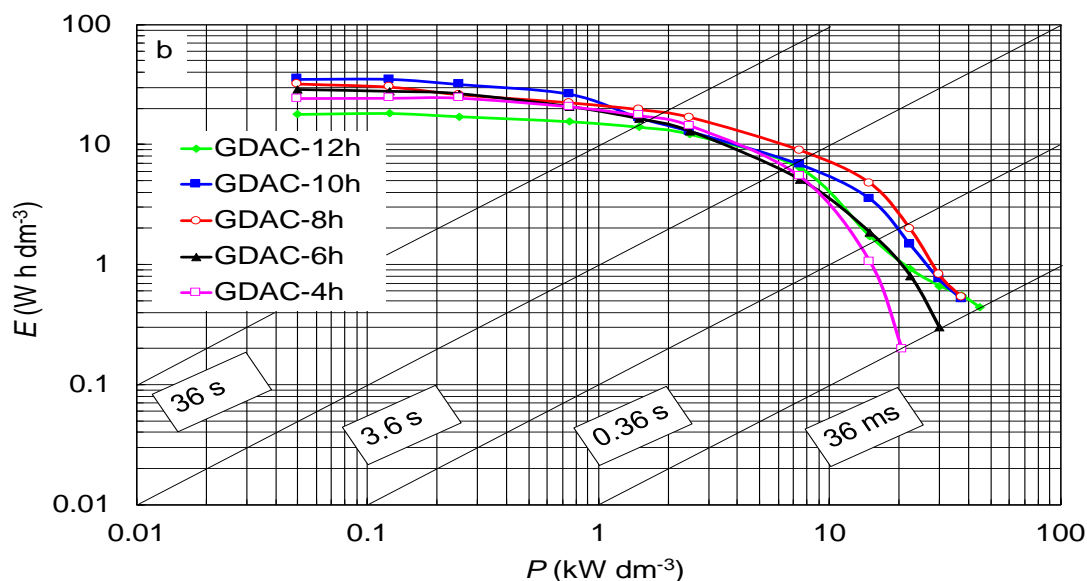
Madalatel konstantse võimsuse väärtustel kasvab kondensaatorisse salvestatud energiahulk koos aktiveerimise aja pikenemisega ja kõrgeima energiatiheduse saavutab EKKK, kus elektrodide valmistamiseks on kasutatud GDAC-10h materjali (45 Wh kg^{-1}), millel on ka kõrgeimad S_{BET} , S_{SAIEUS} ja V_{tot} väärtused. Samas kõrgeim võimsustihedus saavutati EKKK korral, milles kasutati elektrodimaterjalina GDAC-12h, mis on laiema poorisuurusjaotuse ja suurema keskmise poori läbimõõduga süsinikmaterjal. GDAC-12h on ilmselt energeetiliselt kõige homogeensema pinna ja korrapärasema pooride kujuga materjal. Pooride võrgustiku homogeensus võimaldab ilmselt saavutada kõige suurema ionide massitranspordi ja migratsiooni kiiruse, mis omakorda võimaldabki saavutada suurimaid võimsustihedusi.



Joonis 23(a). Poorsetest GDAC materjalidest valmistatud elektrodidel põhinevate EKKK-de energia vs. võimsustiheduse sõltuvused arvatuna elektrodide aktiivse massi kohta EMImBF₄ elektrolüüdis.

GDAC materjalidel põhinevate kondensaatorite andmete võrdlus titaankarbiidsel süsinikul TiC-CDC-950 põhineva kondensaatoriga näitab, et parima käesolevas töös sünteesitud süsinikmaterjalil GDAC-10h baseeruva EKKK energia- ja võimsustihedused on kogu testitud potentsiaalide alas oluliselt (30-35%) kõrgemad. TiC-CDC-950 süsinikmaterjaliga võrreldavaid energia väärtusi madalate võimsustiheduste korral näitavad ka GDAC-8h ja GDAC-12h materjalid. Suuremate võimsuste juures on aga GDAC-8h ja GDAC-12h materjalidel (samuti GDAC-10h korral) baseeruvatel EKKK-es võimalik salvestada oluliselt rohkem energiat, kui seda on võimalik teha TiC-CDC-950 süsinikmaterjali

kasutades. GDAC-4h ja GDAC-6h materjalidel baseeruvad EKKK näitavad TiC-CDC-950 materjaliga võrreldavaid energia- ja võimsustihedusi, mis on ilmselt tingitud CO₂-ga töötlemise positiivsest mõjust GDAC materjalidele. TiC-CDC-950 materjal omab võrreldes GDAC materjalidega tõenäoliselt suuremat pinna energieetilist heterogeensust ja looklevamat pooride võrgustikku, mis aeglustab ionide migratsiooni ja difusiooniprotsesse, mille tõttu pole võimalik saavutada TiC-CDC-950 materjaliga väga suuri võimsustihedusi.



Joonis 23(b). Poorsetest GDAC materjalidest valmistatud elektrodidel põhinevate EKKK-de energia vs. võimsustiheduse sõltuvused arvutatuna elektrodide ruumala kohta EMImBF₄ elektrolüüdis.

Elektrodide ruumala kohta arvutatud energia- ja võimsustiheduse graafikutel (joonis 21b) ei ole materjalide erinevused enam nii suured kui elektrodide massi kohta arvutatud juhul. Põhjustatud on see ilmselt sellest, et mida kauem materjali aktiveeriva gaasiga töödelda, seda madalamaks muutub ka materjali enda tihedus (seda rohkem süsiniku aatomeid on struktuurist eemaldatud). Kõrgeimate energia- ja võimsustiheduste väärtusega ruumala kohta on GDAC-10h, mille põhjal võib väita, et 10 tundi (massikadu on seejuures 40%) on antud tingimustel optimaalne GDAC materjalide aktiveerimise aeg CO₂-ga.

Hüdrotermilise karboniseerimise meetodil valmistatud süsinikmaterjalid superkondensaatoris energia salvestamiseks

Tauno Tooming

Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli analüüsida D-glükoosist hüdrotermilise karboniseerimise meetodil ja järgnevate pürolüüsi ja CO₂-ga aktiveerimise etappide tulemusena valmistatud süsinikmaterjalidel (GDAC materjalidel) põhinevate elektrilise kaksikkiht kondensaatorite (EKKK) elektrokeemilisi karakteristikuid 1-etüül-3-metüülimidiasoolium tetrafluoroboraat (EMImBF₄) elektrolüüdis.

Valmistatud süsinikmaterjalide füüsikaliste omaduste karakteriseerimiseks kasutati madaltemperatuurset lämmastiku sorptsioonanalüüsi, röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD), Raman spektroskoopia ja skaneeriva elektronmikroskoopia meetodeid ning elektrokeemiliste omaduste uurimiseks kasutati tsüklilise voltamperomeetria, impedantsspektroskoopia, konstantse voolu ja konstantse võimsuse meetodeid.

Lähtudes XRD, Raman spektroskoopia, N₂ sorptsioonanalüüsi ja SEM analüüsi andmetest, on GDAC materjalid peamiselt amorfse struktuuriga ja mikropoorsed. GDAC materjalide eripinna (S_{BET} , S_{SAIEUS}), mikropooride eripinna (S_{mikro}), mikropooride ruumala (V_{mikro}) ja pooride koguruumala V_{tot} väärtused kasvavad koos aktiveerimise aja pikendamisega kuni 10 tunnini, millele järgneb nende väärtuste kiire langemine. Kõrgeim eripind $S_{\text{BET}} = 1540 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $S_{\text{SAIEUS}} = 1820 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mikropooride eripind $S_{\text{mikro}} = 1535 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mikropooride ruumala $V_{\text{mikro}} = 0,680 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ja pooride koguruumala $V_{\text{tot}} = 0,695 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ arvutati GDAC-10h materjali jaoks. GDAC materjalide poorisuurusjaotustel on küll võrreldavad kujud, kuid poori laiusele $d \sim 1,0$ nanomeeterit vastava piigi kõrgus kasvab koos aktiveerimise aja pikendamisega kuni 10 h tunnini, mis näitab, et aktiveerimise käigus toimub paralleelselt ka pooride lainemine.

GDAC materjalidest valmistatud elektroodidega ja EMImBF₄ elektrolüüdina kasutatavate EKKK-de ideaalse polariseeritavuse alaks määrati $U = 3,2 \text{ V}$. Tsüklilise voltamperomeetria, konstantse vooluga täis/tühjakslaadimise tsüklitest ja elektrokeemilise impedantsspektroskoopia andmetest arvatud EKKK-de mahtuvuse väärtused on omavahel heas kooskõlas. Mahtuvuste väärtused kasvasid koos S_{BET} , S_{SAIEUS} , S_{mikro} , V_{mikro} and V_{tot} väärtuste suurenemisega. Maksimaalne mahtuvus EKKK ühe elektroodi massi kohta 158 F g^{-1} arvutati GDAC-10h materjalil põhineva EKKK jaoks impedantsspektroskoopia andmetest.

Lähtudes tsüklilise voltamperomeetria ja konstantse vooluga täis/tühjakslaadimise meetodite tulemustest on näha, et kõige ultramikro-mikropoorsematel materjalidel (GDAC-4h ja GDAC-6h) põhinevate elektrodidega EKKK-d demonstreerivad head mahtuvuse säilitamise võimet ainult potentsiaali laotuskiiruse väärtustel kuni $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Teisest küljest, GDAC-12h süsinikul põhinev EKKK suudab isegi laotuskiirustel kuni $\nu = 1000 \text{ mV s}^{-1}$ säilitada 50% esialgsest mahtuvusest. Need tulemused on selgitatavad GDAC-12h materjali sobiva keskmise poori läbimõõdu, madala pinna kareduse, pooride mittelooklevuse ja pinna elektroodi pinna energeetilise homogeensusega.

Erinevatel GDAC materjalidel põhinevate EKKK-de omaduste võrdlus näitab, et elektroodi materjali poorsed karakteristikud mõjutavad tugevalt EKKK-de karakteristikliku ajakonstandi τ_R väärtuseid. Kõige lühem ajakonstandi väärtus ($\tau_R = 1,1 \text{ s}$) arvutati GDAC-12h põhineva EKKK jaoks, mis on näiteks lühem kui titaankarbiidist 950°C juures kloreerimise meetodil valmistatud süsinikmaterjalil (TiC-CDC-950) baseeruva EKKK ajakonstant samas elektrolüüdis ($\tau_R = 1,76 \text{ s}$)

GDAC materjalide Ragone kõverate graafikud sõltuvad materjalide poorsusest, mikropooride ja pooride kogu ruumalast ja poorisuurusjaotusest. Seega sõltuvad GDAC materjalidel põhinevate EKKK-de energia- ja võimsustihedused oluliselt GDAC materjalide aktiveerimise ajast. Salvestatud energia hulk suureneb koos GDAC materjalide suureneva eripinna S_{BET} , S_{SAIEUS} ja pooride koguruumala V_{tot} suurenemisega. Kõige kõrgem energiatihedus $E = 45 \text{ W h kg}^{-1}$ arvutati GDAC-10h materjali jaoks. Siiski, kõige kõrgem võimsustiheduse väärtus arvutati GDAC-12 h materjali jaoks, mis on tingitud ilmselt ionide väiksemast massiülekanne takistusest GDAC-12h materjalist valmistatud elektroodis. Seega, kokkuvõttes võib öelda, et GDAC-10h ja GDAC-12h on väga sobilikud süsinikmaterjalid kasutamiseks kõrge võimsustihedusega EKKK-tes, ületades elektrokeemilistelt omadustelt näiteks varasemalt uuritud titaankarbiidil põhinevaid süsinikmaterjale ja ka süsinikkanga elektrokeemilisi omadusi samas EMImBF₄ elektrolüüdis.

Carbon materials synthesized by the hydrothermal carbonization method for energy storage in supercapacitor

Tauno Tooming

Summary

The main aim of this study was to analyse the electrochemical characteristics of the electrical double-layer capacitor (EDLC) composed of the 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMImBF₄) ionic liquid and carbon electrodes consisting of mainly microporous carbon material synthesised from D-(+)-glucose by the hydrothermal carbonization method and subsequent pyrolysis and carbon dioxide activation steps.

Low-temperature nitrogen sorption, X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) methods have been used to study the influence of the activation conditions on the physical characteristics of the activated carbon materials. Cyclic voltammetry (CV), constant current charge-discharge (CC), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and constant power discharge methods have been used to study the influence of the physical characteristics of the activated carbon materials on the EDLC electrochemical performance in EMImBF₄.

Based on the XRD, Raman spectroscopy, N₂ sorption results and SEM data, GDAC materials are mainly amorphous and microporous. The specific surface area (S_{BET} , S_{SAIEUS}) values, micropore surface area S_{micro} and micropore pore volume V_{micro} values for GDAC materials increase gradually with increasing the activation time up to 10 hours and then start to decrease. The highest specific surface area $S_{\text{BET}} = 1540 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $S_{\text{SAIEUS}} = 1820 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $S_{\text{micro}} = 1535 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $V_{\text{micro}} = 0.680 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and total pore volume $V_{\text{tot}} = 0.695 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ has been calculated for GDAC-10h material. The pore size distribution plots for GDAC materials have comparable shapes, however, the peak height at the pore width $d \sim 1.0 \text{ nm}$ increases, i. e., average pore width increases with increasing of the activation time up to 10h and the maximum micropore size values have been calculated for GDAC-10h material.

The region of ideal polarizability $U \geq 3.2 \text{ V}$ was established for the EDLCs based on different GDAC electrodes in EMImBF₄. The values of specific capacitance C_{m} calculated from the CV, CC and EIS data are in a good agreement. The C_{m} values increase with increasing S_{BET} , S_{SAIEUS} , S_{micro} , V_{micro} and V_{tot} and the maximum capacitance value 158 F g^{-1} for GDAC-10h material has been calculated from the EIS data.

Based on the CV and CC results, EDLC based on the most microporous carbon electrodes (GDAC-4h and GDAC-6h) and EMImBF₄ show good capacitance retention only at low cell potential scan rates up to $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ and at low charge/discharge current densities $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$. However, GDAC-12h carbon based EDLC shows excellent capacitance retention even up to the cell potential scan rates $\nu = 1000 \text{ mV s}^{-1}$, retaining about 50% of its initial capacitance. This result can be explained by low surface nanoroughness, tortuosity and surface energetical homogeneity of the GDAC-12h carbon hemispheres treated with CO₂ at $T = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Comparison of the data for the cells completed using different GDAC electrodes indicated a strong influence of the electrode material porosity characteristics on the relaxation time constant τ_R values. Calculated τ_R values decrease with increasing the CO₂ activation duration. Very short relaxation time constant value $\tau_R = 1.1 \text{ s}$ for the GDAC-12h material based EDLC has been calculated.

The Ragone plots characteristics, calculated for the EDLCs based on different GDAC materials, depend on the values of porosity, micropore and total pore volume, and on the pore size distribution. Thus, noticeable influence of the activation conditions on the stored specific energy and delivered specific power values has been established. The stored energy increases with increasing the GDAC material porosity characteristics, i.e. S_{BET} , S_{SAIEUS} , S_{micro} , V_{micro} and V_{tot} values. The highest specific energy $E = 45 \text{ Wh kg}^{-1}$ was established for GDAC-10h material based EDLC. However, the highest specific power value was calculated for GDAC-12h material, characterized by the fast transport of the ions throughout pores. Probably, the surface roughness and tortuosity of GDAC-12h is somewhat lower compared with that for GDAC-10h and other GDAC electrodes tested. Thus, some of GDAC materials tested are very promising for high power supercapacitor applications.

7. Tänuavaldused

Töö autor tänab kõiki, kes on andnud panuse antud töö valmimisse. Suurim tänu läheb juhendajatele Thomas Thombergile ja Alar Jänesele. Lisaks tänan Raman, XRD, SEM-i ja N₂ sorptsiooni mõõtmiste teostamise eest veel järgmisi isikuid: Tavo Romann, Kalle Kirsimäe ning Heisi Kurig.

Antud uurimustöö on rahastatud järgmistest projektidest: Eesti haridus- ja teadusministeeriumi projekt: PUT55, Euroopa Regionaalarengu Fondi projekt 3.2.0501.10-0015 ja TK141 Tippkeskus „Uudsed materjalid ja kõrgtehnoloogilised seadmed energia salvestamise ja muundamise süsteemidele“ ja Projekt IUT20-13.

8. Kasutatud kirjandus

- [1] A. Burke, Ultracapacitors: why, how, and where is the technology, *Journal of Power Sources*. 91 (2000) 37–50.
- [2] R. Kötz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta*. 45 (2000) 2483–2498.
- [3] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Springer US, 1999.
- [4] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak, Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors, *Advanced Materials*. 26 (n.d.) 2219–2251.
- [5] T. Brousse, D. Bélanger, J.W. Long, To Be or Not To Be Pseudocapacitive?, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A5185–A5189.
- [6] Y. Wang, Y. Song, Y. Xia, Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 5925–5950.
- [7] E. Frackowiak, Q. Abbas, F. Béguin, Carbon/carbon supercapacitors, *Journal of Energy Chemistry*. 22 (2013) 226–240.
- [8] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.L. Taberna, Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer, *Science*. 313 (2006) 1760–1763.
- [9] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Béguin, Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes, *Carbon*. 44 (2006) 2498–2507.
- [10] J. Chmiola, G. Yushin, R. Dash, Y. Gogotsi, Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance, *Journal of Power Sources*. 158 (2006) 765–772.
- [11] L. Wei, G. Yushin, Electrical double layer capacitors with activated sucrose-derived carbon electrodes, *Carbon*. 49 (2011) 4830–4838.

- [12] Y. Korenblit, M. Rose, E. Kockrick, L. Borchardt, A. Kvit, S. Kaskel, et al., High-Rate Electrochemical Capacitors Based on Ordered Mesoporous Silicon Carbide-Derived Carbon, *ACS Nano*. 4 (2010) 1337–1344.
- [13] A. Kajdos, A. Kvit, F. Jones, J. Jagiello, G. Yushin, Tailoring the Pore Alignment for Rapid Ion Transport in Microporous Carbons, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 3252–3253.
- [14] C. Portet, Z. Yang, Y. Korenblit, Y. Gogotsi, R. Mokaya, G. Yushin, Electrical Double-Layer Capacitance of Zeolite-Templated Carbon in Organic Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A1–A6.
- [15] D. Hulicova-Jurcakova, M. Seredych, G.Q. Lu, T.J. Bandosz, Combined Effect of Nitrogen- and Oxygen-Containing Functional Groups of Microporous Activated Carbon on its Electrochemical Performance in Supercapacitors, *Advanced Functional Materials*. 19 (n.d.) 438–447.
- [16] D. Hulicova-Jurcakova, M. Kodama, S. Shiraishi, H. Hatori, Z.H. Zhu, G.Q. Lu, Nitrogen-Enriched Nonporous Carbon Electrodes with Extraordinary Supercapacitance, *Advanced Functional Materials*. 19 (n.d.) 1800–1809.
- [17] D. Hulicova, M. Kodama, H. Hatori, Electrochemical Performance of Nitrogen-Enriched Carbons in Aqueous and Non-Aqueous Supercapacitors, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2318–2326.
- [18] C.O. Ania, V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, J.B. Parra, F. Béguin, The Large Electrochemical Capacitance of Microporous Doped Carbon Obtained by Using a Zeolite Template, *Advanced Functional Materials*. 17 (n.d.) 1828–1836.
- [19] H. Benaddi, T.J. Bandosz, J. Jagiello, J.A. Schwarz, J.N. Rouzaud, D. Legras, et al., Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood, *Carbon*. 38 (2000) 669–674.

- [20] C. Portet, G. Yushin, Y. Gogotsi, Effect of Carbon Particle Size on Electrochemical Performance of EDLC, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A531–A536.
- [21] H. Helmholtz, Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche, *Annalen Der Physik.* 165 (n.d.) 211–233.
- [22] M. Gouy, Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *J. Phys. Theor. Appl.* 9 (1910) 457–468.
- [23] O. Stern, Zur Theorie Der Elektrolytischen Doppelschicht, *Zeitschrift Für Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie.* 30 (n.d.) 508–516.
- [24] D.C. Grahame, The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity., *Chem. Rev.* 41 (1947) 441–501.
- [25] S. Srinivasan, *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, Springer US, 2006.
- [26] A. Rabenau, The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry, *Angewandte Chemie International Edition in English.* 24 (n.d.) 1026–1040.
- [27] B. Hu, K. Wang, L. Wu, S.-H. Yu, M. Antonietti, M.-M. Titirici, Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass, *Advanced Materials.* 22 (n.d.) 813–828.
- [28] A.A. Peterson, F. Vogel, R.P. Lachance, M. Fröling, J. Michael J. Antal, J.W. Tester, Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies, *Energy Environ. Sci.* 1 (2008) 32–65.
- [29] A. Kruse, A. Funke, M.-M. Titirici, Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials, *Current Opinion in Chemical Biology.* 17 (2013) 515–521.
- [30] K. Byrappa, T. Adschiri, Hydrothermal technology for nanotechnology, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials.* 53 (2007) 117–166.

- [31] R.I. Walton, Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials, *Chem. Soc. Rev.* 31 (2002) 230–238.
- [32] J.M. Calderon Moreno, S.S. Swamy, T. Fujino, M. Yoshimura, Carbon nanocells and nanotubes grown in hydrothermal fluids, *Chemical Physics Letters*. 329 (2000) 317–322.
- [33] S.K.R. Patil, C.R.F. Lund, Formation and Growth of Humins via Aldol Addition and Condensation during Acid-Catalyzed Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural, *Energy Fuels*. 25 (2011) 4745–4755.
- [34] R. Li, A. Shahbazi, A Review of Hydrothermal Carbonization of Carbohydrates for Carbon Spheres Preparation, *Trends in Renewable Energy*. 1 (2015) 43–56.
- [35] A.J. Romero-Anaya, M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, Spherical carbons: Synthesis, characterization and activation processes, *Carbon*. 68 (2014) 296–307.
- [36] M. Sevilla, A.B. Fuertes, Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides, *Chemistry – A European Journal*. 15 (n.d.) 4195–4203.
- [37] C. Falco, N. Baccile, M.-M. Titirici, Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons, *Green Chem.* 13 (2011) 3273–3281.
- [38] A. Funke, F. Ziegler, Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 4 (n.d.) 160–177.
- [39] X. Sun, Y. Li, Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles, *Angewandte Chemie International Edition*. 43 (n.d.) 597–601.
- [40] Q. Wang, H. Li, L. Chen, X. Huang, Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores, *Carbon*. 39 (2001) 2211–2214.

- [41] S. Román, J.F. González, C.M. González-García, F. Zamora, Control of pore development during CO₂ and steam activation of olive stones, *Fuel Processing Technology*. 89 (2008) 715–720.
- [42] Activated Carbon - 1st Edition, (n.d.).
- [43] C. Falco, J.P. Marco-Lozar, D. Salinas-Torres, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, M.M. Titirici, et al., Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: Influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature, *Carbon*. 62 (2013) 346–355.
- [44] H. Köhl, M.M. Kashani-Motlagh, H.-J. Mühlen, K.H. van Heek, Controlled gasification of different carbon materials and development of pore structure, *Fuel*. 71 (1992) 879–882.
- [45] M. Härmas, T. Thomberg, H. Kurig, T. Romann, A. Jänes, E. Lust, Microporous–mesoporous carbons for energy storage synthesized by activation of carbonaceous material by zinc chloride, potassium hydroxide or mixture of them, *Journal of Power Sources*. 326 (2016) 624–634.
- [46] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *The Journal of Chemical Physics*. 53 (1970) 1126–1130.
- [47] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Communications*. 143 (2007) 47–57.
- [48] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B*. 61 (2000) 14095–14107.
- [49] G.A. Zickler, B. Smarsly, N. Gierlinger, H. Peterlik, O. Paris, A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, *Carbon*. 44 (2006) 3239–3246.

- [50] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, 6 edition, Brooks Cole, Belmont, CA, 2006.
- [51] X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition
- [52] A. Sharma, T. Kyotani, A. Tomita, Comparison of structural parameters of PF carbon from XRD and HRTEM techniques, Carbon. 38 (2000) 1977–1984.
- [53] P.J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, Electron Microscopy and Analysis, Third Edition, 3 edition, CRC Press, London ; New York, 2000.
- [54] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, et al., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry. 87 (2015) 1051–1069.
- [55] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing, Adsorption by Powders and Porous Solids, Second Edition: Principles, Methodology and Applications, 2 edition, Academic Press, Amsterdam, 2013.
- [56] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density, Springer Netherlands, 2004.
[//www.springer.com/gp/book/9781402023026](http://www.springer.com/gp/book/9781402023026) (accessed May 30, 2018).
- [57] J. Jagiello, J.P. Olivier, Carbon slit pore model incorporating surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation, Adsorption. 19 (2013) 777–783.
- [58] J. Jagiello, J.P. Olivier, 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation, Carbon. 55 (2013) 70–80.
- [59] J. Jagiello, Stable Numerical Solution of the Adsorption Integral Equation Using Splines, Langmuir. 10 (1994) 2778–2785.
- [60] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2 edition, Wiley, New York, 2000.

- [61] M. Arulepp, L. Permann, J. Leis, A. Perkson, K. Rumma, A. Jänes, et al., Influence of the solvent properties on the characteristics of a double layer capacitor, *Journal of Power Sources*. 133 (2004) 320–328.
- [62] P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A292–A300.
- [63] H. Kurig, M. Vestli, K. Tönurist, A. Jänes, E. Lust, Influence of Room Temperature Ionic Liquid Anion Chemical Composition and Electrical Charge Delocalization on the Supercapacitor Properties, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A944–A951.
- [64] H. Kurig, A. Jänes, E. Lust, Electrochemical Characteristics of Carbide-Derived Carbon | 1 -Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Supercapacitor Cells, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A272–A279.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Tauno Tooming,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

HÜDROTERMILISE KARBONISEERIMISE MEETODIL VALMISTATUD SÜSINIKMATERJALID SUPERKONDENSAATORIS ENERGIA SALVESTAMISEKS

mille juhendajad on Thomas Thomberg ja Alar Jänes,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus 30.05.2018